29712 dup.

IGM88RT-202-786-G
CNRC 29712

Institut de génie des matériaux (IGM)
Conseil national de recherches du Canada (CNRC)
75 , boul. de Mortagne
Boucherville , Québec , Canada J4B 6Y4

CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION ATMOSPHERIQUE D' UN ACIER PATINABLE ET D' UN ACIER DOUX RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION PRELIMINAIRE

PAR

CHRISTOPHE BOULY ET JEAN JACQUES HECHLER

Etude effectuée par Christophe Bouly
sous la direction de M. J.J HECHLER
Mai-Août1988

Cette étude a été faite à l' Institut de Génie des Matériaux (IGM) sous la direction de Monsieur J.J HECHLER docteur chef de projet au Conseil National de Recherche du Canada . Je tiens à l' assurer de ma profonde reconnaissance pour m' avoir accueilli dans son laboratoire et pour sa bienveillance

Je désire remercier Mademoiselle C.COMPERE , Monsieur B.HARVEY pour toute l'aide qu' ils m'ont apportée ainsi que de leur disponibilité.

Mes remerciements s' adressent aussi à toutes les personnes du groupe de Chimie-Corrosion , pour tout le temps et les conseils qu' ils ont pu me donner .

PLAN DE LA PRESENTE ETUDE

1) INTRODUCTION : LA CORROSION .

2) LES ACIERS PATINABLES .

3) ETABLISSEMENT D' UN PROGRAMME D`ETUDE :

3.1) TECHNIQUES PERMETTANT LA CARACTERISATION DE LA COUCHE .

3.2) TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES .

3.2.1) POTENTIEL DE CORROSION EN FONCTION DU TEMPS .

3.2.2) TECHNIQUE D' IMPEDANCE .

a) INTRODUCTION
b) THEORIE
c) RESULTATS
α) DIAGRAMME DE NYQUIST
β) DIAGRAMME DE BODE
χ) CONCLUSION

d) INSTRUMENTATION
e) CONCLUSIONS

3.2.3) BALAYAGE POTENTIODYNAMIQUE .

3.2.4) ESSAIS EFFECTUES .

4) INFORMATION CONCERNANT LES ECHANTILLONS .

4.1) LES ACIERS PATINABLES .

4.2) LES ACIERS DOUX .

4.3) LE SITE .

4.4) LES PERIODES D' EXPOSITIONS

4.5) DISPOSITIF EXPERIMENTAL

5) RESULTATS EXPERIMENTAUX

5.1) POTENTIEL DE CORROSION

5.2) BALAYAGE POTENTIODYNAMIQUE

5.3) IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

5.31) ALLURE DES COURBES
5.32) ESSAI D'INTERPRETATION : MODELE 1
5.33) ESSAI D'INTERPRETATION : MODELE 2
5.34) ESSAI D'INTERPRETATION : MODELE 3
5.35) DEPOUILLEMENTS FUTURS

6) CORRELATION AVEC D'AUTRES RESULTATS

7) CONCLUSION

1)INTRODUCTION : LA CORROSION .

Le mot corrosion désigne une destruction de matériau métallique sous l'action chimique ou électrochimique du milieu environnant .

Il est bien connu que , à moins qu'on ne les protège par des mesures adéquates , par exemple au moyen de peintures , le fer et les aciers ordinaires se corrodent très volontiers et se transforment plus ou moins rapidement avec formation de rouille . Les dommages causés par la corrosion ainsi que les méthodes de protections sont des préoccupations importantes à notre époque . En effet , le coût de la corrosion pour les Etats Unis serait de l'ordre de 8 milliards de dollars par an. Cette somme peut paraitre invraisemblable pour celui qui oublie que ce phénomène existe chaque fois que des métaux sont utilisés et que des compagnies peuvent dépenser des millions de dollars seulement en entretien et en peinture de structures. L'importance économique de la corrosion a augmenté considérablement au cours des dernières années, en particulier du fait de la mise au point d'équipements relativement nouveaux dont la bonne marche dépend d'une très faible susceptibilité à la corrosion (réacteurs nucléaires, aérospatiale, électronique et automatisme). Toute l'économie serait boulversée si la corrosion n'existait pas. En effet, l'industrie du revêtement de même que la recherche et l'utilisation de matériaux spéciaux seraient de beaucoup diminuées. Tout serait réalisé en fonte ou en acier. Ce n'est pas le cas puisque la corrosion est partout et bien qu'elle soit pratiquement " inévitable " son coût peut être considérablement diminué. Par exemple , l'utilisation de technique d'anodisation et de recherche d'alliages nouveaux ont fortement réduit le taux de corrosion.

Le type de corrosion dont il est l' objet dans l'étude suivante est la corrosion atmosphérique En effet , l' accroissement de la concentration d' un certain nombres de polluants , ainsi que de ses conséquences (pluies acides) , ont contraint quelques pays industrialisés (USA , CANADA , pays de la CEE) à s' intéresser à ces problêmes. En 1982 , un programme commun USA / CANADA a été mis en place afin de déterminer " l' effet de dépot acide sur la corrosion de matériaux dans l'atmosphère " . Ces différents matériaux (acier , aluminium , cuivre , acier galvanisé , zinc , acier patinable) ont été exposés dans huit sites particuliers , sept aux USA représentant chacun un degré de pollution différent , et un situé au CANADA, nommé KENORA , considéré comme la référence " non pollution " . Ces métaux furent exposés durant une période allant de trois mois à trois ans en choisissant comme date de début d'exposition différent mois de l' année (mars , juin , septembre , décembre) .

Le travail effectué ici présente les premiers résultats obtenus pour les aciers doux et patinables par des techniques électrochimiques. Le but de ce travail est d' apporter une contribution à la connaissance de la formation d' une patine protectrice , phénomène encore imparfaitement connu . Celle-ci étudiée en laboratoire sera ensuite reliée aux différents paramètres propre à l' exposition : teneur en polluants , paramètres climatiques , durée et date d'exposition .Suite au grand nombre d' échantillons obtenus de ce programme, seuls les échantillons d'aciers patinables et d'aciers doux ont pu être étudiés dans le cadre de ce stage il s'agit de ceux du site de Kenora .

2) LES ACIERS PATINABLES .

Les aciers peu alliés au cuivre , phosphore , chrome , nickel , silicium dits " patinables" ont des propriétés mécaniques améliorées , mais leur réelle supériorité sur les aciers ordinaires de construction se manifeste à l'égard de la résistance à la corrosion atmosphérique . En effet , lorsqu'ils sont soumis à certaines conditions naturelles d'environnement , il se constitue lentement à leur surface une couche de rouille stable , adhérente et protectrice . Celle-ci a pour effet d' abaisser considérablement la vitesse de corrosion du métal . Les aciers patinables peuvent ainsi être mis en service à l'état nu , sans aucune protection pour la réalisation d'éléments d 'immeubles ou d'ouvrage dont l'entretien serait difficile ou couteux (ponts , pylones , lampadaires) .

De nombreux travaux ont déjà été consacrés , depuis une cinquantaine d'années , sur le rôle de quelques éléments d'alliage (Cu , Cr ,Ni) ou des éléments considérés comme impuretés (P , S) , sur la résistance à la corrosion atmosphérique . Ces études ont eu lieu dans différents types d'atmosphères (industrielle , semi industrielle et rurale) ou sous différents climats . Bien que celles-ci aient apportées certaines indications qualitatives, il n'a pas été possible de déterminer avec précision le rôle de tel ou tel élément devant la multiplicité des combinaisons d'alliages ainsi que des concentrations . C'est pour cela que l'IRSID a étudié plus particulièrement l'influence des éléments d'alliage qui semblaient avoir le rôle le plus important dans le mécanisme de protection . L'étude a donc porté sur l'action isolée et conjuguée du cuivre et du phosphore dans l'acier .

Il en résulte que chacun des éléments d'alliage , cuivre et phosphore est capable d'abaisser dans des proportions plus ou moins grandes la vitesse d'enrouillement de l'acier doux . Le meilleur résultat est obtenu pour un acier contenant à la fois du cuivre (0.5 %), du phosphore (0.1 %) et une teneur en soufre convenable (0.04 %) .

On remarque dans l'exemple ci-dessous que la perte de poids d'un tel acier " patinable" est environ de l'ordre de 60 % d'un acier ordinaire pris comme référence (1).

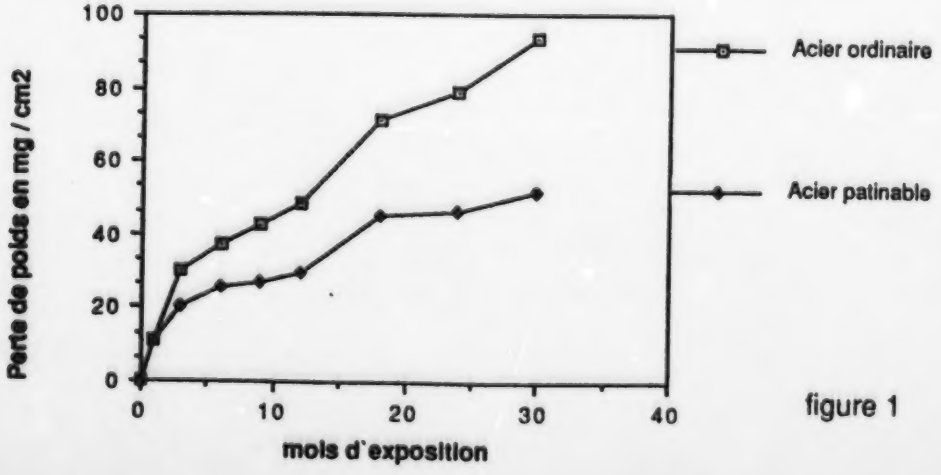


figure 1

Notons qu'une plus grande quantité de cuivre ou de phosphore dans un tel alliage ne modifie en rien sa tenue à la corrosion atmosphérique . Comme on peut l'observer sur la figure 1 la perte de poids est sensiblement égale pour les deux types d'échantillon , pour un faible temps d'exposition . L'écart entre l'acier doux et l'acier patinable s'observe uniquement lorsque la couche superficielle déjà formée est capable de protéger le métal .

Bien que le mécanisme de protection ne soit pas entièrement connu il a été proposé différentes explications sur le rôle du cuivre . En effet , l' action favorable exercée par celui-ci sur les propriétés protectrices d' une rouille semble due à divers facteurs. Dans un premier temps le cuivre s'incorpore sous les formes les plus diverses (sulfures , oxydes , sulfates basiques), d' une part en annulant l' effet nuisible des sulfures et d' autre part en contribuant à l'élévation du potentiel d' électrode (2) . Il se combine avec le soufre pour former un sulfure de cuivre (Cu_2S , CuS) et s' intègre ensuite à la rouille sous forme de brancholite : $CuSO_4 3Cu(OH)_2$.

La formation de ce sulfate basique ainsi que d' une couche interne de corrosion (goethite FeOOH) donne à la surface de l' acier un film compact exempt de fissures protégeant alors le métal contre l' action des facteurs agressifs du milieu environnant (eau , SO_2..)

On a pu remarquer que le développement de cette patine protectrice est favorisé par certaines conditions climatiques . Par exemple , l'alternance de cycles d' humidification et de séchage ainsi que d' une certaine teneur en SO_2 dans l' air , sont des facteurs nécessaires au bon développement de cette couche protectrice . Il a été proposé trois différentes étapes dans la corrosion atmosphérique des métaux passant du mouillage de la surface , à l' état mouillé jusqu'au séchage de celle-ci (3) .

Grace à ces données et aux résultats de l' étude en cours on espère relier les caractéristiques de la couche protectrice aux paramètres d' exposition et ainsi en tirer quelques conclusions .

3) ETABLISSEMENT D' UN PROGRAMME D' ETUDE .

3.1) TECHNIQUES PERMETTANT LA CARACTERISATION DE LA COUCHE :

Plusieurs techniques sont susceptibles d'être utilisées afin de déterminer les caractéristiques physico-chimiques de la couche de patine protectrice :

- La microscopie électronique est utilisée pour l' étude de l'aspect physique .
- La spectroscopie infrarouge et la diffraction de rayons X pour la détermination de la nature chimique des composés rencontrés .
- des techniques électrochimiques :
  - Impédance électrochimique en courant alternatif qui nous renseignera sur les propriétés de la couche, modélisable par un circuit électronique .
  - La coulométrie à potentiel contrôlé afin de se rendre compte de l' état d' oxydation de cette patine .
  - La potentiométrie .
  - Le balayage en potentiodynamique pour déterminer l' état de passivation du métal .

3.2) TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES :

La plupart des tests effectués sur les échantillons d' aciers patinables seront des techniques électrochimiques . Les essais sont effectués en solution aqueuse de sulfate de sodium sous barbotage d'oxygène afin de se rapprocher des conditions atmosphériques .

3.2.1) Potentiel de corrosion en fonction du temps .

Cette expérience permet de déterminer tout d' abord , le temps au bout duquel on estime travailler sur un système stable , et donne aussi une indication du degré de la protection de la couche .

3.2.2) Technique d' impédance .

C' est une technique importante pour notre étude qui sera étudiée plus en détail dans les lignes suivantes .

a) Introduction

Les mesures d' impédance en courant alternatif (ac) ont rapidement gagné en popularité pour l'étude de systèmes électrochimiques . Les premiers rapports d' impédance datent du début des années 1950 mais leurs utilisations , pour des applications pratiques , n'ont pas vu le jour avant les années 1970 . Le tableau 1 résume le grand nombre de diciplines où des phénomènes électrochimiques sont étudiés par des mesures d' impédance en courant alternatif .

Dans la plupart de ces domaines , la mesure en courant continu (dc) est très utilisée mais l'approche par l'impédance ac offre quelques avantages intéressants . En effet , elle utilise un signal d'excitation très faible , de l'ordre de 5 à 10 millivolts évitant ainsi les fortes perturbations occasionnées par les autres techniques classiques d'électrochimie.

b) Théorie

L'utilité de la technique d 'impédance en courant alternatif est basée sur le fait que tout système electrochimique peut être représenté par un simple modèle électronique appelé "circuit équivalent " .

Dans la théorie des courants continus qui est en fait un cas particulier de celle des courants alternatifs , où la fréquence est égale à 0 hertz , une résistance est définie par la loi d' ohm :

$$E = R \cdot I$$

Dans le cas ou la fréquence est donnée , c' est à dire en courant alternatif , une équation analogue est utilisée :

$$E = Z \cdot I$$

où l ' impédance Z est l' équivalent , en courant alternatif , de la résistance en courant continu

L' équation du courant est donnée par :

$$I = Io \sin (\omega t + \delta)$$

où

I : représente le courant instantané
Io : l' amplitude maximale
t : le temps
ω : la pulsation ou la fréquence
δ : l' angle de déphasage entre le vecteur courant et le vecteur tension .

APPLICATIONS POUR DES MESURES D' IMPEDANCE

SEMI-CONDUCTEURS	:	TRAVAIL PHOTOVOLTAIQUE DISTRIBUTION DE DOPANT
CORROSION	:	DETERMINATION DE VITESSE PERFORMANCE DES INHIBITEURS PERFORMANCE DE REVETEMENTS CARACTERISTIQUE DES COUCHES PROTECTRICES
PILES	:	ETAT DE CHARGE CHOIX DE MATERIAUX CONCEPTION DES ELECTRODES
ELECTRO-DEPOSITION	:	PRETRAITEMENT DE SURFACE
SYNTHESE ELECTRO-ORGANIQUE	:	INFORMATION SUR L' ADSORPTION / DESORPTION MECANISME DE REACTION

TABLEAU 1

I est une quantité complexe composée d' une partie réelle et d' une partie imaginaire :

$$I_{tot} = I' + jI''$$

La tension pouvant alors être décrite par :

$$V_{tot} = V' + jV''$$

et par définition l' impédance :

$$Z_{tot} = Z' + jZ'' = \frac{V' + jV''}{I' + jI''}$$

avec

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

Une fois cette théorie établie , nous pouvons voir par exemple dans la table 2 ,l' expression des impédances en courant alternatif pour les différents circuits simples .

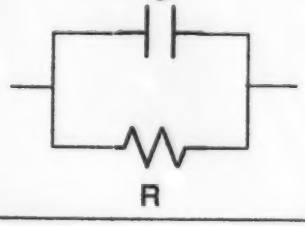
R	$Z = R + 0j$
C	$Z = 0 - \frac{j}{c\omega}$ $\omega = 2\pi f$
	$Z = \frac{R}{1 + (Rc\omega)^2} - \frac{jR^2c\omega}{1 + (Rc\omega)^2}$

TABLEAU 2

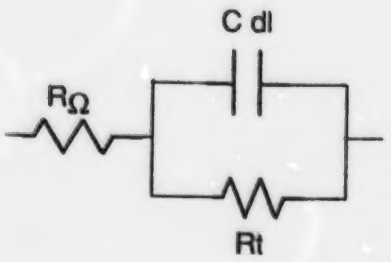
La figure 2 représente un exemple d'un circuit équivalent représentant le transfert électronique à l'interface métal/électrolyte :

RΩ : représente la résistance non compensée entre l' électrode de travail et la contre-électrode .

Rt : la résistance de transfert de charge à l' interface électrode(acier) / solution .

C dl: la capacité de double couche à cette interface .

FIGURE 2



Chacun de ces paramètres a une explication physique ou chimique décrivant une partie du système . La connaissance de la résistance de transfert Rt permet de calculer le courant de corrosion , alors que la capacité C dl peut révéler des phénomènes d'adsoption/désorption à la surface de l'acier , par exemple.

c)Représentation graphique des résultats

Les résultats expérimentaux des techniques d' impédance en courant alternatif peuvent être exprimés sous différentes formes de tracé . Chacun offre des avantages particuliers pour revéler certaines caractéristiques du circuit . Les deux tracés les plus utilisés sont le diagramme de Nyquist et celui de Bode .

α) Le diagramme de Nyquist

La figure 3 ci-dessous représente le diagramme de Nyquist aussi appelé diagramme Cole-Cole . Il consiste à tracer la partie imaginaire Z" en fonction de la partie réelle Z' à chaque fréquence d'excitation . Le schéma suivant représente le circuit équivalent de la figure 2 et permet de déterminer chaque composante du circuit .

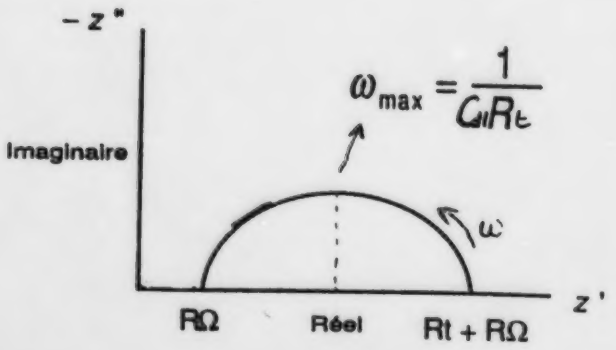
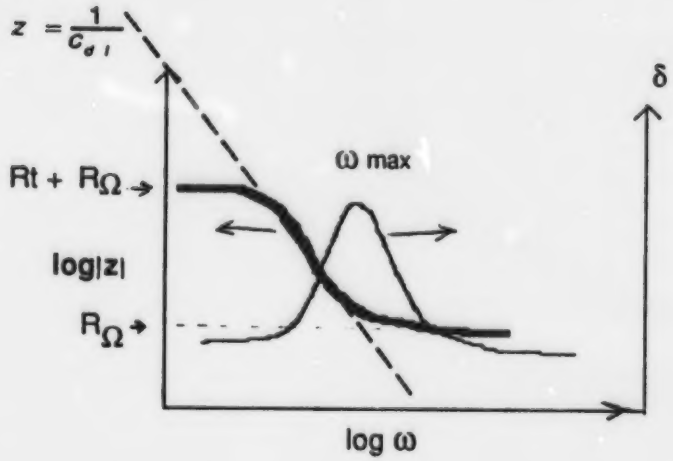


FIGURE 3

β) Le diagramme de Bode

La figure 4 représente le diagramme de Bode pour les mêmes valeurs que le tracé de Nyquist . Il consiste à tracer le Log | Z | en fonction de la pulsation ou de la fréquence . Comme on peut le voir ci-dessous la courbe permet de déterminer , aux plateaux les valeurs de Rt et RΩ , et avec les pentes la valeur de Cd l .

Le tracé de δ en fonction du Log ω donne au sommet du pic la valeur de Cd l :



$$\omega^{\delta \max} = \frac{1}{CR_t}\sqrt{\frac{R_t}{R_\Omega} + 1}$$

FIGURE 4

γ) Utilisation de ces courbes et exploitation des résultats

Les phénomènes de corrosion sont toujours représentés par des circuits beaucoup plus compliqués que celui de la figure 2. De nombreux modèles ont été proposés dans la littérature qui couvrent un domaine assez vaste. Généralement , la procédure suivante est suivie :

1) Mesure de l'impédance du système

2) Tracé des courbes de Nyquist, Bode , déphasage, etc...

3) Choix d'un modèle représentant les phénomènes électrochimiques et du circuit équivalent qui leur correspond. Ce choix est fait en se basant sur une connaissance antérieure du système ou simplement en se basant sur l'allure des courbes tracées en 2).

4) Dépouillement mathématique. Des programmes d'ordinateurs spécialement conçus permettent le calcul des différents éléments (capacités, résistances, etc...)

5) Traçage des courbes obtenues par dépouillement mathématique et comparaison avec les courbes réelles.

Le modèle qui explique le mieux l'allure des courbes est alors retenu et des explications sur les mécanismes de corrosion peuvent alors être faites.

d) Instrumentation

Les mesures d'impédance actuelles utilisent un appareillage entièrement automatisé couplé à un micro-ordinateur pour l' aquisition des données .

Il comprend :

- une technique de FFT (Fast Fourier Transform) . Cette méthode permet d' appliquer simultanément au système jusqu'à 20 voltages sinusoïdaux de fréquences différentes (0.01 à 10 Hz) simultanément. Le signal courant résultant est analysé par logiciel d'ordinateur et décodé en ses 20 composantes. Cette technique évite des temps de mesure très longs normalement associés à des mesure à basses fréquences
- L'amplificateur Lock-in pour une mesure précise des amplitudes de I et de V et de leur déphasage.
- Un potentiostat qui permet de lire ou appliquer un potentiel ou un courant avec une impédance d'entrée très élevée.

L'appareillage utilisé ici, fabriqué par E.G. and G. PARC, consiste en un potentiostat-galvanostat no 273 couplé à un amplificateur lock-in no 5301. L'acquisition de données est faite par un ordinateur Apple utilisant le logiciel Impedance Software de E.G. and G. PARC no 368. Ce même matériel est utilisé pour les autres essais électrochimiques.

3.2.3) Balayage potentiodynamique :

L'acier est immergé dans une solution décimolaire de sulfate de sodium mais sous barbotage d' oxygène . Un balayage de potentiel est alors appliqué de -500 à +700 mv (par rapport à l'électrode de calomel saturé), c'est à dire en oxydation afin de caractériser l' état de corrosion ou de passivité de l' acier . Cette expérience est effectuée avec ou sans stabilisation préalable du potentiel de corrosion .

3.2.4) Essais effectués :

La durée du stage n' étant pas assez longue , seuls les essais électrochimiques ont pu être réalisés . Les expériences suivantes ont été effectuées sur les deux faces des différents échantillons :

- enregistrement du potentiel de corrosion en fonction du temps
- expérience d'impédance en courant alternatif après stabilisation du potentiel
- balayage potentiodynamique de -500 à +700 mv par rapport à l' électrode au calomel avec ou sans stabilisation préalable du potentiel de corrosion .

4) INFORMATIONS CONCERNANT LES ECHANTILLONS .

4.1)LES ACIERS PATINABLES .

Le type d'acier patinable étudié est le CORTEN A fourni par la compagnie U.S STEEL dont on peut voir la composition dans la table suivante . Ces échantillons comme tous les autres furent machinés à la taille standard de 1" par 1 1/4" .

4.2) LES ACIERS DOUX.

L' acier doux utilisé est fourni par la société DOFASCO et identifié comme suit :

TABLEAU 3

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Zn	Pb	Al
carbon steel	0.13	0.36	0.01	0.012	0.018	0.05	0.02	<0.01	0.05	0.004	0.003	<0.01
corten-A	0.12	0.64	0.26	0.112	0.006	0.70	0.28	<0.01	0.28	0.007	0.003	0.040

TABLEAU 4

	IDENTIFICATION DE L' ENTREPRISE	FOURNISSEUR
ACIER DOUX	Serie #584194 Heat #170873 Grade BC 031 Gauge 0.075' Hot rolled no anneal	DOFASCO
CORTEN -A	A-606 Type 4 Hot rolled no anneal 1/16 "	U.S STEEL

TABLEAU 3 : Analyse chimique (pourcentage en poids)
TABLEAU 4 : informations complémentaires .

4.3) CHOIX DU SITE .

La région des Lacs Expérimentaux (Experimental Lake Area : ELA) près de KENORA (Ontario) a été choisi en Juillet 1984 et represente la référence " non pollution " du programme de corrosion atmosphérique. Ce site se trouve à l' Est de l' Ontario (Lat. 49°39' N, long. 93°43 ' W , alt. 358 m) approximativement à 100 Km à l' Est de la frontière Ontario-Manitoba .

ELA est une station de recherche du Ministère de la Pêche et des Océans du Canada .

Ce site est dans une zone inhabitée et donc très peu polluée comme le montre le tableau 5, précisant les paramètres climatiques et atmosphériques .

TABLEAU 5

PARAMETRES ATMOSPHERIQUES ET QUALITE DE L' AIR

PERIODE	Rad. Solaire (heures)	T° moy (celcius)	Humidité Relative (%)	sous forme solide $\mu g / m^3$		sous forme gazeuse $\mu g / m^3$	
				NO_3^-	SO_4^{2-}	HNO_3	SO_2
DEC 84	47.8	-16.0	82				
JANV 85	66.4	-17.8	82	0.24	1.08	0.22	1.51
FEV 85	120.9	-15.0	77	0.23	1.50	0.37	1.71
MARS 85	191.3	-3.1	68	0.25	1.35	0.33	1.11
AVR 85	198.0	4.8	66	0.10	1.35	0.24	0.45
MAI 85	229.1	12.9	62	0.10	1.04	0.21	0.23
JUIN 85	194.7	13.2	79	0.09	0.99	0.19	0.24
JUIL 85	296.4	18.5	72	0.07	0.65	0.19	0.33
AOUT 85	169.2	15.8	26.5	0.09	1.66	0.26	0.20
SEPT 85	126.0	9.9	81	0.09	1.04	0.14	0.28
OCT 85	136.0	5.5	78	0.22	0.99	0.30	0.97
NOV 85	(130)	-9.9	85	0.25	1.19	0.24	1.35

4.4) PERIODES D'EXPOSITION

L'annexe I donne une description générale du programme d'exposition. L'étude présentée ici correspond à des échantillons qui ont été mis en place pendant une période de douze mois, les échantillons des autres périodes donnant des résultats semblables vu les faibles variations climatiques d'une année à l'autre. La période choisie est celle de septembre 1985 à aout 1986 inclus car les données climatiques disponibles sont plus complètes pour cette période. Il y a ainsi pour chaque métal :

4 périodes de trois mois : septembre 1985 - novembre 1985
décembre 1985 - fevrier 1986
mars 1986 - mai 1986
juin 1986 - aout 1986

4 périodes d'un an : septembre 1985 - novembre 1986
décembre 1985 - novembre 1986
mars 1986 - fevrier 1987
juin 86 - mai 1987

auxquelles s'ajoute une période de trois ans : décembre 1984 - novembre 1987.

A titre de comparaison , certains échantillons exposés à Boucherville ont également partiellement étudiés. Il s'agit d'échantillons de 1 an (Octobre 1986-Octobre 1987) et de trois ans (Juin 1985 - Mai 1988). Le site de Boucherville est un site plus humide et plus pollué que celui de Kenora.

4.5) DISPOSITIF EXPERIMENTAL .

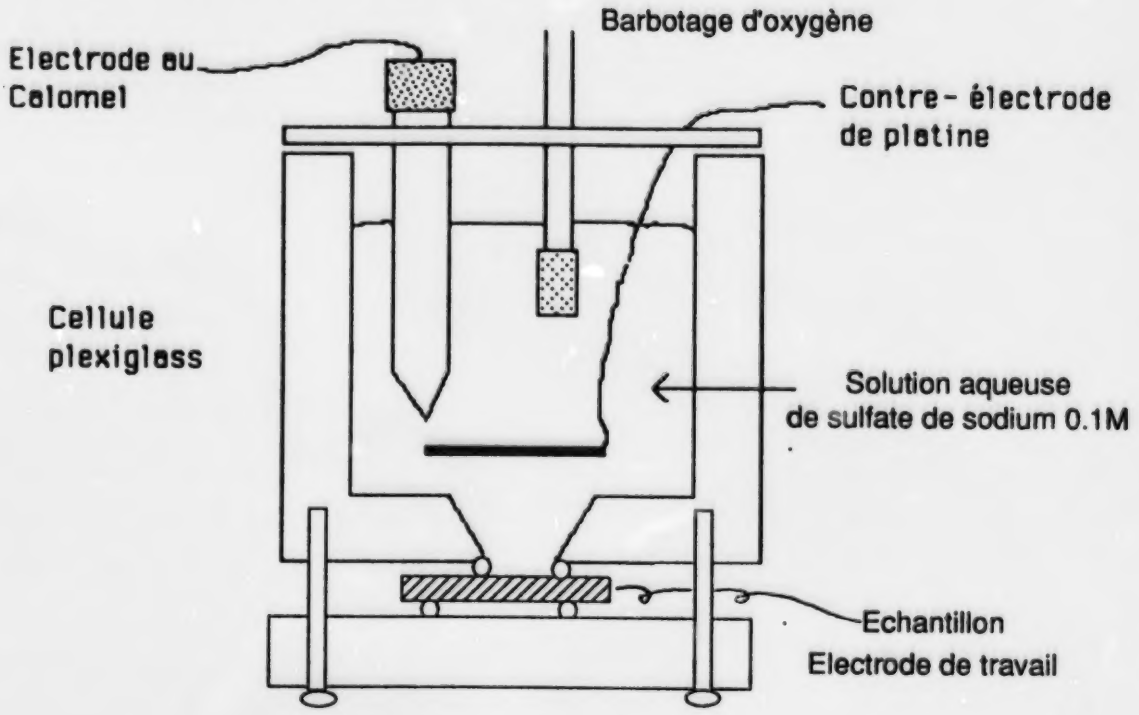


FIGURE 5

SCHEMA EN COUPE DE LA CELLULE UTILISEE

La figure 5 représente le schema du montage utilisé. L'échantillon est fixé sous la cellule de plexiglass en face d'une ouverture circulaire de 1.1 cm^2 de surface . L'échantillon est maintenu en place par quatre vis et l'étanchéité est assurée par un joint torique de caoutchouc entre la cellule et l'échantillon. Un fil de cuivre est soudé sur l'échantillon pour assurer le contact électrique .

5) RESULTATS EXPERIMENTAUX

5.1) POTENTIEL DE CORROSION

Les potentiels de corrosion ont été enregistrés en fonction du temps afin d'avoir, premièrement , une valeur stable, et , deuxièmement de connaitre la durée minimale d'immersion pour obtenir cette stabilité. Les essais d'impédance électrochimique durant environ 45 minutes, il est nécessaire d'avoir cette stabilité sinon la courbe d'impédance obtenue correspondrait à des états différents en fonction du temps donc des fréquences, donc difficilement interprétables.

Les figures 6,7,8 et 9 représentent respectivement les courbes de potentiel (par rapport à l'électrode de calomel saturé) des côtés ciel et sol des échantillons d'acier patinable de trois mois et de un an. Dans tous les cas, les potentiels lus juste après l'immersion sont tous inférieurs à -300 mV ce qui dénote un état actif de corrosion . Schwitter et Böhni (5) ont obtenu des potentiels de l'ordre de + 200 mV pour des échantillons exposés à des cycles controllés de mouillage/séchage en laboratoire pendant une semaine. Ces potentiels hauts dénotent un état initial passif de leurs échantillons secs qui au fur et à mesure du temps d'immersion retournent dans un état actif. Dans nos échantillons, la couche de corrosion formée ne semble ainsi conférer aucune passivation : l'agent passivant (élément métallique, type particulier d'oxyde...) présent dans les couches des échantillons de Schwitter et Böhni n'étant pas encore présent ou présent mais en quantité très faible. Il est également à noter que ni les périodes d'exposition de trois mois ni les périodes d'un an au site de Kenora n'ont permis d'obtenir une couche semblable à celle de Schwitter et Böhni en une semaine en laboratoire. Ce fait seul peut déjà justifier la faible corrosivité du site de Kenora et son choix comme site de référence.

Les valeurs des potentiels se stabilisent tous après environ une heure et demi et les valeurs sont données au tableau 6. Peu de variations entre le côté ciel et le côté sol sont observées pour des échantillons de trois mois : ces potentiels sont tous proches de - 500 mV. Une période d'exposition de trois mois est ainsi trop courte pour observer une différence quelconque de comportement en fonction de la période d'exposition .

Les valeurs de potentiels des échantillons exposés pendant un an présentent quelques différences. Ainsi les échantillons exposés en septembre et en décembre ont , côté ciel ,des potentiels plus nobles que les échantillons de mars ou de juin.. Ce déplacement des potentiels peut être attribué à des cinétiques différentes de la réduction de l'oxygène sur le métal (6) changeant le potentiel mixte des réactions de corrosion. Une augmentation de l'épaisseur de la couche de corrosion diminue l'intensité de la réduction d'oxygène et déplace le potentiel de corrosion de l'acier vers les potentiels plus positifs pour une nature constante de la couche de corrosion (celle-ci pouvant être plus ou moins poreuse selon les conditions d'exposition). Cet aspect sera éventuellement repris lors de l'analyse des résultats d'impédance.

Les figures 10 et 11 montrent l'évolution des potentiels de corrosion des échantillons d'acier doux pour la période d'un an. Les périodes de trois mois n'ont pas été étudiées vu les très faibles différences obtenues pour l'acier patinable.Les potentiels stables obtenus sont donnés au tableau 7.Comme pour l'acier patinable , les échantillons de septembre et de décembre présentent des potentiels stables légèrement plus nobles que ceux des échantillons de mars et de juin.

La figure 12 représente la stabilisation des échantillons de trois ans , leurs valeurs stables étant données aux tableaux 6 et 7. Les potentiels sont à nouveau peu différents . A remarquer que l'acier doux coté sol présente un potentiel plus noble que celui de l'acier patinable alors que ces potentiels sont identiques côté ciel.

De cette étude des potentiels, il ressort que pour des échantillons exposés à Kenora, très peu de différences apparaissent , ceci même pour une période de trois ans .

5.2) BALAYAGE POTENTIODYNAMIQUE

L'intérêt que présente un balayage potentiodynamique des potentiels de réduction vers les potentiels d'oxydation est de déterminer les différences de cinétique d'oxydation du fer pour des potentiels identiques . Les échantillons étant exposés pour différentes périodes de temps caractérisées par différents paramètres climatiques , la couche de corrosion formée est différente et donc son action protectrice sera également différente. Le balayage a été effectué à 0.1 mV/sec. entre -500 mV et + 700 mV sous barbotage constant d'oxygène.

Afin de situer ces échantillons, il faut citer à nouveau les résultats de Schwitter et Böhni. Leurs échantillons d'acier patinables présentent les courbes données à la figure 13 obtenues dans les mêmes conditions expérimentales. La couche de corrosion est telle qu'au bout d'une semaine les courants d'oxydation ne dépassent pas 0.2 mA/cm2 pour retomber presqu'à zéro dans le domaine de passivité entre +400 et +800 mV. Les échantillons qui ont subi le moins de cycles de séchage/mouillage présentent les courants les plus élevés.

Les courbes obtenues sur nos échantillons se ressemblent à nouveau et sont également différentes de celle de Schwitter et Böhni. Trois allures différentes A, B et C ont été trouvées et sont données respectivement aux figures 14,15, et 16. L'allure A correspond à des courants d'oxydation très forts (20 mA pour l'acier patinable et 5 mA pour l'acier doux pour une surface constante d'analyse de 1.1 cm2) présentant deux pics correspondant à deux réactions différentes suivi d'une chute de courant vers +600 mV correspondant à la formation d'une couche de passivation. l'allure B correspond à une augmentation de courant graduelle en fonction du potentiel sans apparition de passivité dans le domaine des potentiels étudiés. L'allure C correspond à de très faibles courants (< 1 mA) et la formation d'une couche passive dès +300 mV.

Toutes les surfaces étudiées pour les périodes de trois mois et d'un an donnent des courbes d'allures A ou B. Les exceptions sont :

Toutes les surfaces étudiées pour les périodes de trois mois et d'un an donnent des courbes d'allures A ou B. Les exceptions sont :

- côté ciel des aciers patinables des périodes d'un an débutant en septembre et en décembre 1985.
- côté sol des échantillons d'acier doux d'un an débutant en septembre et en décembre 1985
-les deux côtés de l'échantillon d'acier doux de trois ans.

Afin de caractériser d'avantage ces courbes on a représenté au tableau 8 les valeurs des potentiels en oxydation à atteindre pour obtenir une même valeur de courant choisie arbitrairement à 2 mA. Les valeurs maximales de courant figurent également dans ce tableau.

On constate à nouveau que les périodes d'un an à partir de septembre et de décembre 1985 se distinguent pour les deux types d'acier en donnant les valeurs de potentiels les plus élevés pour des courants de 2 mA. On retrouve ainsi pour ces périodes un comportement particulier de ces échantillons certainement caractérisé par la formation plus importante d'une couche de corrosion. Ces valeurs montrent également une protection accrue pour la période de trois ans pour les deux aciers, l'acier doux étant même mieux protégé que l'acier patinable (potentiel pour I = 2 mA à 600mV contre 200 mV pour l'acier patinable) .

On remarque également de façon généralisée que la protection est meilleure côté ciel que côté sol pour l'acier patinable alors que le contraire apparait pour l'acier doux. Ce résultat semble en accord avec le comportement connu de l'acier patinable dont la couche de corrosion protectrice est favorisée par une forte alternance de périodes de mouillage et de séchage qui se fait plus côté ciel que côté sol dans le cas où l'humidité est principalement due à la pluie.

D'autre part, pour une même période d'un an le côté ciel de l'acier patinable est mieux protégé que le côté ciel de l'acier doux. Le contraire apparait pour le côté sol qui est mieux protégé pour l' acier doux que pour l'acier patinable. Les essais d'impédance seront susceptibles d'apporter une explication à ces constatations.

De cette étude en balayage potentiodynamique, il ressort qu'il est ainsi possible de distinguer d'avantage le comportement de différentes surfaces que par l'étude des potentiels de corrosion. A nouveau les deux périodes d'un an à partir de septembre et de décembre se distinguent des autres périodes par la formation d'une couche plus protectrice .

5.3) IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

5.31) Allure des courbes obtenues

Pour toutes les surfaces analysées, les courbes de Nyquist, Bode et du déphasage en fonction du logarithme de la fréquence ont des allures semblables avec des valeurs numériques proches.

Les courbes de Nyquist comptent , en se déplaçant des faibles fréquences vers les fortes fréquences (fortes valeurs d'impédance vers les faibles valeurs) :

- une "queue" sensiblement rectiligne dont la pente varie quelque peu d'une surface à l'autre. Cette caractéristique est très nette.

- une ou deux "bosses" plus ou moins apparantes avec des valeurs d'impédance imaginaire très faibles (quelques ohms).

Les courbes de Bode présentent peu de caractéristiques. Les courbes donnant le déphasage montrent un comportement quasi-résistif pour des fréquences de 10 à 100.000 Hz avec un léger "creux" vers 100 Hz correspondant aux bosses des courbes de Nyquist. Pour des fréquences inférieures à 10 Hz , le comportement devient de plus en plus capacitif avec un déphasage augmentant jusqu'à -20° pour une fréquence de 0.01 Hz correspondant à la "queue"de la courbe de Nyquist. Des exemples de courbes obtenues sont données aux figures 17 et 18.

5.32) Essais d'interprétation : Modèle 1.

Ito et al. (7) ont proposé un modèle pour représenter le système électrochimique acier/couche de corrosion/électrolyte . Il est représenté à la figure 19. Ce modèle est caractérisé par deux circuits RC l'un caractérisant l'interface métal/rouille (Rp,Cp) et l'autre la rouille (Rr,Cr). La résistance Rs est la résistance de l'électrolyte entre l'échantillon d'acier et la contre-électrode. Ce modèle correspond également aux courbes de déphasage et de Bode données à la figure 19. La courbe de Nyquist n'est pas donnée par ces auteurs mais doit avoir l'allure de deux demi-cercles, le demi-cercle des hautes fréquences (basses impédances) correspondant normalement au circuit (Rr,Cr) caractéristique de la rouille. Si l'allure de nos courbes de Bode et du déphasage présentent quelque analogie avec les courbes de ce modèle , il n'en va pas de même pour les courbes de Nyquist où la "queue" semble difficilement assimilable à un demi-cercle. Ce modèle a néanmoins été testé . A remarquer que ce modèle correspond dans bien des cas à un métal recouvert d'une peinture.

Les valeurs mesurées (impédance réelle, impédance imaginaire, pour 62 fréquences) mesurées par le micro-ordinateur Apple ont été transférées

dans un ordinateur central DEC 750. Un programme de calcul "LEVM/OLSON" de moindres carrés complexes non linéaire (8) est utilisé pour le traitement des données. Ce programme a été spécialement conçu pour le dépouillement mathématique des données d'impédance. Il permet par une série de 9 schémas électriques compliqués et différents de choisir le circuit à tester en enlevant les éléments électriques indésirables. Par une série d'itérations, le programme détermine les valeurs numériques optimales pour les différents éléments du circuit choisi. Un grand nombre de circuit peuvent ainsi être testés. Le meilleur est celui qui donne les meilleurs coefficients de corrélation et dont les courbes calculées se superposent le mieux aux courbes expérimentales.Les circuits retenus doivent évidemment correspondre à une réalité physique pour avoir un sens .

Ce modèle a été testé pour le côté ciel de l'échantillon d'un an débutant en mars 1986. La figure 20 donne les courbes expérimentales superposées sur les courbes calculées correspondant le mieux au modèle choisi. La somme des moindres carrés est pour le moins énorme : 10^6 alors que des valeurs acceptables sont de 10^{-3}. Les courbes calculées et mesurées ne coïncident que peu. Ce modèle n'est donc pas applicable à nos échantillons. Les échantillons qui ont permis à Ito et al. de proposer ce modèle étant des échantillons ayant séjourné dans l'atmosphère pendant treize ans, nous avons essayé ce modèle sur des échantillons correspondant à une période de trois ans à Boucherville mais à nouveau sans succès. La difficulté réside dans la présence d'une queue observée pour tous nos échantillons dans le domaine des basses fréquences. Cette queue est très souvent représentative d'un phénomène de diffusion et a pu expliquer le comportement de nombreux systèmes métal/peinture/electrolyte (9). Il se peut que l'interprétation donnée par Ito et al. de la partie basses fréquences soit erronée étant donné que, expérimentalement l'utilisation des fréquences inférieures à 0.001 Hz n'est pas possibles et que donc l'allure des courbes de la figure 19 n'a pu être vérifiée complètement dans les basses fréquences .L'allure des courbes pour un phénomène de diffusion resemble fortement aux courbes de la figure 19 pour les basses fréquences allant jusqu'à 0.01 Hz.

Le modèle essayé par la suite a été celui de la figure 21, appelé modèle 2 qui est le modèle 1 avec un phénomène de diffusion d'une ou plusieurs espèces actives à travers la couche de corrosion.

5.33) Essai d'interprétation : modèle 2.

Comme il a été vu, ce modèle est suggéré par la queue aux basses fréquences et la présence de deux bosses (possiblement deux demi-cercles) dans les courbes de Nyquist.

La queue représente un phénomène de diffusion dont la représentation mathématique complexe est représentée par la fonction (10) :

$$Z = Rd \frac{th\,(i\omega T)^{\alpha}}{(i\omega T)^{\alpha}}$$

Les differents paramètres sont reliés aux grandeurs physiques suivantes:

Co = concentration [illegible] métal de l'espèce qui diffuse (ici l'oxygène)

D = son coefficient de [illegible]

l = épaisseur de la [illegible] assimilée ici à l'épaisseur de la couche d'oxyde

avec :

$$Rd = \frac{\gamma T}{\gamma^2 F^2 Co\ D}$$

et

$$T = \frac{l^2}{D}$$

La valeur de α est de 0.5 pour une diffusion pure, cependant dans les dépouillements mathématiques des valeurs plus faibles peuvent être trouvées qui peuvent être expliquées par des diffusions non-homogènes à travers des hétérogénéités de la couche de corrosion.

Si un tel modèle est applicable, son intérêt apparaît de suite. Si dans le dépouillement mathématique les grandeurs Rd, T et α peuvent être connues avec précision il sera possible d'obtenir des informations sur deux grandeurs importantes reliées à la couche : d'abord l , son épaisseur et ensuite D dont la valeur est susceptible de varier selon la porosité , la compacticité ,etc... de la couche et qui est donc fonction de ses propriétés protectrices.

Ce modèle enfin est également suggéré par les deux bosses pouvant représenter les deux circuits (R,C) de l'interface métal/rouille et de la rouille.

Les dépouillements mathématiques ont été faits sur les données des échantillons d'acier patinable d'un an. Les courbes calculées et expérimentales sont présentées aux figures 22 et 23 pour le coté ciel de l'échantillon de juin 1986 et le coté sol de l'échantillon de décembre 1985. Les courbes expérimentales et calculées se superposent très bien et le phénomène de diffusion semble confirmé. Dans toutes les courbes expérimentales apparait un

crochet aux alentours de 1 à 10 Hz et correspond aux fréquences les plus élevées de l'analyse par FFT. Ce crochet n'a pas été expliqué, mais comme il se présente toujours dans le même domaine de fréquences , il est attribué à la technique même de mesure et non au système électrochimique et, par conséquent, a toujours été négligé dans les essais d'interprétation des courbes.

Le tableau 8 donne les valeurs des paramètres obtenus par calcul avec la somme des moindres carrés correspondant aux dépouillement. Les déviations standards éstimées de chaque valeur sont connues mais non représentées ici. Le dépouillement mathématique de ces données est relativement laborieux dans la mesure où des valeurs initiales imprécises (généralement obtenues à partir des courbes) introduites pour démarrer le calcul peuvent conduire à des valeurs négatives ou inacceptables de certains paramètres. Des valeurs initiales rectifiées après un premier essai peuvent alors aider à obtenir la convergence lors de l'itération. Dans certains cas il est nécessaire de fixer une valeur de paramètre à une valeur approchée pour que l'itération soit possible.

Les valeurs du tableau 9 sont assez disparates en ce qui concerne les valeurs des paramètres de diffusion. Si les valeurs de α sont toujours connues avec une déviation standard très faible , la détermination de Rd et de T n'est guère précise. En effet pour des valeurs très différentes de Rd (simple au double) des valeurs de T (variant d'un ordre de grandeur) peuvent être trouvées tout en donnant une bonne valeur de la somme des moindres carrés. A cette difficulté s'ajoute ici une autre : les valeurs de la résistance de transfert Rt apparaissent anormalement basses.Des valeurs courantes de la littérature sont de l'ordre de 1000 ohms. Un essai a donc été fait sur un échantillon fraîchement poli (fig. 24) qui a donné une valeur Rt = 625 ohms en accord avec la littérature. Ces valeurs basses sont inacceptables car en utilisant l'expression de Stern-Geary , ces valeurs donnerait une corrosion de l'ordre du cm/an alors que celle mesurées au site de Kenora sont de l'ordre de quelques centaines de cm donc deux ordres de grandeurs en moins.

Le modèle choisi semble convenir pour l'explication de la "queue" aux basses fréquences mais est à rejeter pour son interprétation aux hautes fréquences.

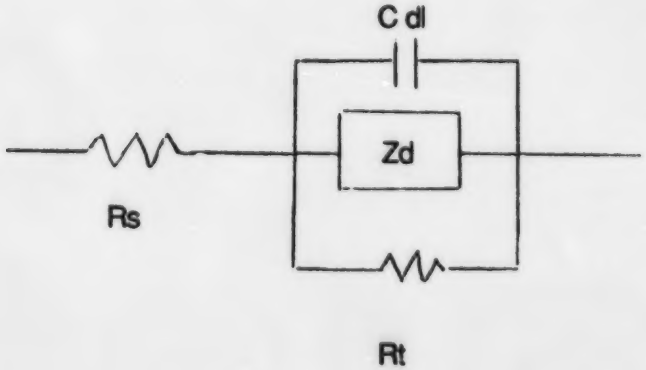
5.34) Essai d'interprétation : Modèle 3

Dans une publication récente (10) , Jüttner et al. ont développé un modèle beaucoup plus détaillé du système acier/couche de corrosion/electrolyte à pH neutre.Leur modèle repose sur une analyse détaillée des différents phénomènes de diffusion possibles à travers une couche d'oxyde considérée comme tridimentionnelle. Ce modèle est représenté par le circuit de la figure 25. Les éléments essentiels de ce modèle sont trois types de diffusion :

- Z_n :la diffusion homogène (perpendiculaire au métal)
- Z_σ :la diffusion latérale (parallèle au métal) proche de la surface de la rouille résultant du déplacement vers les pores de la rouille. Cette diffusion est non-homogène car par le déplacement latéral des gradiants de concentrations apparaissent proche de la surface de la rouille .
- et enfin Z_p : la diffusion à travers les pores de la rouille vers la surface du métal.

L'interface métal/rouille est représentée par la double couche Cdl et les phénomènes de transfert par une fonction complexe Z_{me} non définie par les auteurs et dépandant des caractéristiques de la rouille. Toutes les impédances de diffusion ont la même forme mathématique que celle utilisée précédemment. Ces auteurs présentent pour ce modèle des courbes (Zt sur la figure 23) très semblables aux nôtres ayant une "queue" pour les basses fréquences et une "bosse" pour les hautes fréquences ayant de faibles valeurs (0-20 ohms) de l'impédance imaginaire semblables à nos valeurs. Il semble également possible que les deux bosses de nos courbes puissent correspondre à deux des phénomènes de diffusion cités.

Ce modèle n'a pour le moment été essayé que sous une forme simplifiée, sa forme complète nécessitant une modification du programme de calcul et demandant un ajustement de très nombreux paramètres. Le terme de diffusion dans les pores apparait comme le terme de diffusion le plus important , dans le modèle simplifié nous avons en conséquence négligé les deux autres en première approximation. L'impédance complexe Z_{me} la plus simple en l'absence de toute autre information peut être prise comme une résistance Rt. Le modèle se réduit alors à :



qui est semblable au modèle 2 où la couche de corrosion représentée par le circuit (Rr,Cr) est remplaçé par un terme de diffusion en parallèle avec le circuit (Rt,Ct) des phénomènes d'interface.

Deux dépouillements ont été faits : côtés ciel et sol de l'échantillon de un an de décembre 1985. Les résultats sont donnés aux figures 26 et 27 et au tableau 10. Les valeurs des paramètres de diffusion sont semblables aux valeurs obtenues précédemment puisque surtout imposées par les impédances en basses fréquences. Les valeurs de la double couche sont des valeurs acceptables . Malheureusement les valeurs de la résistance de transfert sont beaucoup trop élevées et le dépouillement revient à dire qu'elle n'existe pas (valeurs tendant vers l'infini) à l'endroit où elle est mise dans le circuit modèle.

5.35) Dépouillements futurs.

Les dépouillements mathématiques ont été arrêtés ici au cours du stage. Il est apparu que le modèle de Ito et al. est loin d'être le modèle susceptible d'expliquer nos résultats. Le modèle réel est beaucoup plus compliqué. Les essais mathématiques présentés ici ont permis de mettre en évidence différents mécanismes. Il reste à trouver un modèle électrique comportant ces différents mécanismes et de les agencer de façon à expliquer à la fois physiquement et mathématiquement les résultats obtenus.

L'élargissement de ce travail à d'autres échantillons correspondant à des sites plus corrosifs et polluants va permettre de définir ce modèle. En effet les échantillons analysés ici sont peu corrodés et les effets de la couche de corrosion dans les hautes fréquences conduit à des valeurs d'impédance faibles de l'ordre de quelques ohms et à une dispersion des points non négligeable. Ceci n'est guère favorable à un dépouillement mathématique précis. Les essais sur des échantillons d'un an et de trois ans à Boucherville (atmosphère semi-industrielle) dans un environnement plus corrosif (fig. 28) permettent d'avoir dans ce domaine de fréquence des impédances plus élevées , de l'ordre de quelques centaines d'ohms avec une dispersion des points très faible. L'évolution du potentiel de ces échantillons (fig.29) montre également que les potentiels sont beaucoup plus nobles (-100 à -200 mV) et le balayage potentiodynamique donne lieu à des courants très faibles (des microampères au lieu de milliampères) montrant que la couche de corrosion formée est déjà protectrice (fig.30).L'étude à venir des échantillons des sites aux U.S.A. plus pollués donc plus corrodés permettra donc de préciser cet aspect.

6) CORRELATION AVEC D'AUTRES RESULTATS

Une telle étude reste à faire . Néanmoins quelques remarques seront faites ici.

Parallèlement à l'exposition des échantillons (1"par 1.25") sur lesquels l'étude a été faite ici , des échantillons de 4" par 6" ont été exposés. Sur ces échantillons les grandeurs suivantes, entre autres, ont été déterminées : perte de poids (épaisseur de corrosion), masse des produits de corrosion , masse de fer corrodé dans la couche de corrosion .Ces quelques résultats sont donnés au tableau 11. Il a été vu précédemment que les échantillons d'un an commençant en septembre et en décembre 1985 et les échantillons de trois ans présentaient des potentiels plus nobles et une certaine protection. Ceci est à rapprocher des valeurs de la masse des produits de corrosion restant sur l'échantillon après lavage par la pluie qui pour ces périodes sont les plus importantes (Ex.: > à 2 g/plaque pour l'acier patinable pour les périodes d'un an mentionnées ci-dessus) . L'échantillon d'un an de Boucherville en comparaison possède une masse de 7 g/plaque. Un bon éventail des masses de cette couche de corrosion sera donc disponible ce qui permettra certainement de mettre en évidence une évolution du comportement électrochimique du métal . Des données sur les temps d'humidité , sur la fréquence des cycles mouillage/séchage enregistrés aux sites seront également utiles pour interpréter les valeurs des paramètres de la couche de corrosion déterminées par impédance électrochimique et d'en tirer des conclusions sur la formation et la protection conférée par cette couche pour les aciers patinables.

7) CONCLUSION

Cette étude , bien qu'inachevée, a néanmoins permis d'aborder un domaine de corrosion universellement répandu mais encore passablement mal connu dans ses mécanismes.

On a pu montrer que ces mécanismes sont loin d'être simples et qu'un modèle définitif reste à être établi.

Un seul modèle ne pourra certainement pas représenter tous les mécanismes de corrosion de l'acier patinable. En effet on a vu que la couche de corrosion affecte à la fois la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène qui doit diffuser à travers elle mais aussi la réaction d'oxydation du fer qui selon les échantillons est susceptible de se faire avec des cinétiques très différentes (comportement passif ou non). Le modèle basé sur la diffusion limitant la réaction de réduction de l'oxygène et sur le transfert électronique limitant l'oxydation du fer développé par Jüttner et al. est certainement applicable aux phénomènes de corrosion atmosphérique tant que la couche de

rouille formée reste mince et n'offre que peu ou pas de protection à l'acier. Par contre ce modèle devra être modifié dès qu'une certaine protection par la couche apparait et change le contrôle de la réaction d'oxydation du fer d'un contrôle par activation de transfert à un autre mécanisme .Ce mécanisme devra être trouvé et le circuit électrique Z_{me} de Jüttner et al. devra alors être établi en conséquence. Le modèle de Ito et al. apparaît alors comme trop simpliste.

L'extension de cette étude à d'autres échantillons exposés à des atmosphères variées et la quantité importante de données climatiques et météorologiques disponibles pour les périodes d'exposition permettront certainement de progresser dans ce domaine particulier de la corrosion.

REFERENCES

1) B. Mirandet ; Métaux (Corrosion,Industrie) , 596(1975)123 .

2) L. R. de Miranda ; CEBELCOR , vol. 125 , R.T. 221 , 1974 .

3) M. Stratmann, M.K. Bohnenkamp , T. Ramchandran ; Corrosion Science 27(1987)905 .

4) R. Rodgers, M.L. Rothstein, A.F. Palus ; Proc. Conf. Metallography and Corrosion , Calgary ,1983 .

5) H. Schwitter , H. Böhni ; J. Electrochem. Soc. 127(1980)15 .

6) M. Pourbaix ; Leçons en corrosion électrochimique , p.238 , CEBELCOR , Bruxelles , 1975 .

7) S.Ito , H. Kihira , T. Murata ; ASTM STP 965(1988)15 .

8) J.R. MacDonald , J.Schoonan , A.P. Lehnen ; J. Electroanal. Chem. 180(1984)327 .

9) G. Walter ; Corrosion Science 26(1986)681 .

10) K. Jüttner , W.J. Lorenz , M.K. Kendig , F. Mansfeld ; J. Electrochem. Soc. 135(1988)332 .

PÉRIODE	DÉBUT DE LA PÉRIODE	CÔTÉ CIEL	CÔTÉ SOL
3 mois	Sept.85	-555	-540
	Déc. 85	-555	-570
	Mars 86	-545	-555
	Juin 86	-570	-525
1 an	Sept.85	-480	-460
	Déc. 85	-470	-500
	Mars 86	-560	-515
	Juin 86	-560	-495
3 ans	Déc. 84	-509	-500

Tableau 6

Aciers patinables. Potentiels de corrosion après stabilisation. (mV/ECS)

PÉRIODE	DÉBUT DE LA PÉRIODE	CÔTÉ CIEL	CÔTÉ SOL
1 an	Sept.85	-506	-486
	Déc. 85	-520	-502
	Mars 86	-540	-580
	Juin 86	-565	-530
3 ans	Déc. 84	-509	-472

Tableau 7

Acier doux. Potentiels de corrosion après stabilisation.
(mV/ECS)

			COURANT MAXIMAL (mA)		POTENTIEL POUR i = 2mA (mV)	
ACIER	PÉRIODE	DÉBUT DE LA PÉRIODE	CIEL	SOL	CIEL	SOL
ACIER PATINABLE	3 mois	Sept.85	--	--	-300	-400
		Dec. 85	17	16	-300	-300
		Mars 86	14	19	-200	-400
		Juin 86	16	18	-300	-300
	1 an	Sept.85	0.9	14	+600	+100
		Dec. 85	0.9	15	+600	+200
		Mars 86	14	17	0	-200
		Juin 86	17	16	0	0
	3 ans	Déc. 84	16	9	+200	+200
ACIER DOUX	1 an	Sept.85	2.5	1.6	+600	+600
		Déc. 85	3.5	0.3	-100	+600
		Mars 86	5.5	8	-200	-300
		Juin 86	6.5	4.5	-300	-200
	3 ans	Déc. 84	0.6	0.5	+600	+600

Tableau 8

	ÉLEMENT	SEPTEMBRE 85		DÉCEMBRE 85		MARS 86		JUIN 86	
		CIEL	SOL	CIEL	SOL	CIEL	SOL	CIEL	SOL
RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES	C_t (F)	$9 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$
	R_t (Ω)	13	7	8	3	4	9	9	5
ROUILLE	C_r (F)	$5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
	R_r (Ω)	3	10	9	6	7	7	7	8
DIFFUSION	R_d (Ω)	200	530	700	600	170	350	180	680
	α	0.55	0.30	0.34	0.34	0.50	0.34	0.49	0.36
	T	700	6200	4150	6130	610	3950	660	3600
Σ		0.007	0.006	0.004	0.006	10	10	0.005	2

Tableau 9

Résultats concernant le modèle 2 pour les périodes d'un an de l'acier patinable

PARAMÈTRE		CÔTÉ CIEL	CÔTÉ SOL
Zd	R(Ω)	120	430
	T	4400	4500
	α	0.22	0.28
Cdl (F)		$1.4 \cdot 10^{-5}$	$2.11 \cdot 10^{-5}$
Rt (Ω)		$6 \cdot 10^{11}$	(10^{41})
Rsol (Ω)		101	96

Tableau 10

Résultats concernant le modèle 3.
Période d'un an Décembre 1985 pour l'acier patinable

ACIER		ACIER PATINABLE			ACIER DOUX		
PÉRIODES D'EXPOSITION		ÉPAISSEUR DE CORROSION (µm)	MASSE DE PRODUITS DE CORROSION (mg/PLAQUE)	Fe DANS LES PRODUITS DE CORROSION / PERTE DE POIDS	ÉPAISSEUR DE CORROSION (µm)	MASSE DE PRODUITS DE CORROSION (mg/PLAQUE)	Fe DANS LES PRODUITS DE CORROSION / PERTE DE POIDS
DURÉE	DÉBUT D'EXPOSITION						
3 mois	Sept.85	2.1	480	1.00	0.5	160	(1.1)
	Déc. 85	1.4	294	0.93	0.7	125	0.69
	Mars 86	2.9	595	0.96	1.2	233	0.92
	Juin 86	2.7	534	0.94	1.1	212	0.92
1 an	Sept.85	11.9	2150	(0.95)	9.6	1727	0.86
	Déc. 85	11.1	2233	(0.97)	6.2	1239	0.95
	Mars 86	8.1	1591	0.91	5.5	1064	0.93
	Juin 86	9.0	1773	0.94	6.4	1264	0.97
3 ans	Déc. 84	17.9	3314	0.86	20.4	3569	0.85

Tableau 11

Résultats des échantillons 4" x 6"

APAT1ANFACECIEL

13-OCT-88 9: 12 Page 1

ACIER PATINABLE 1 AN FACE AU CIEL

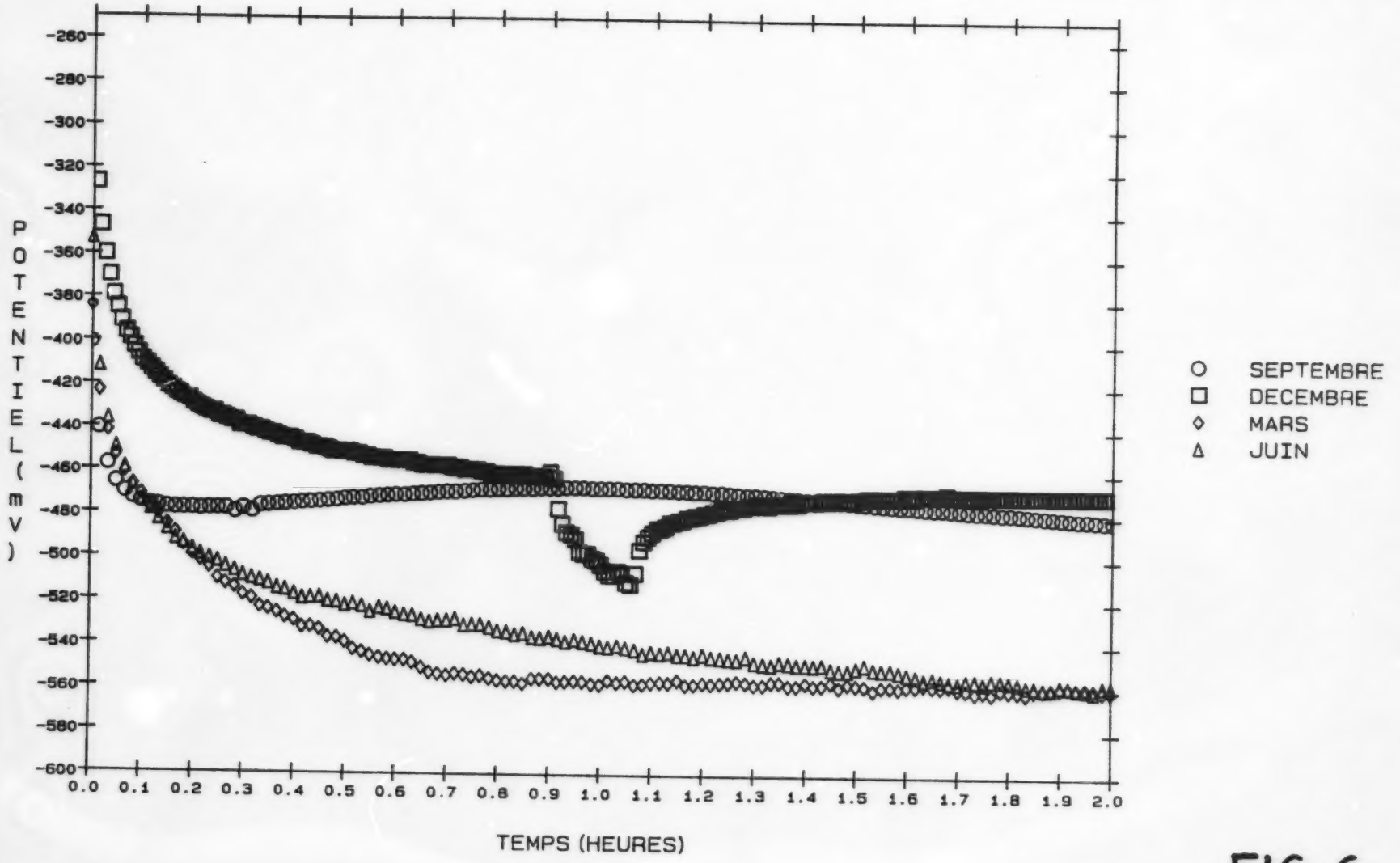


FIG. 6

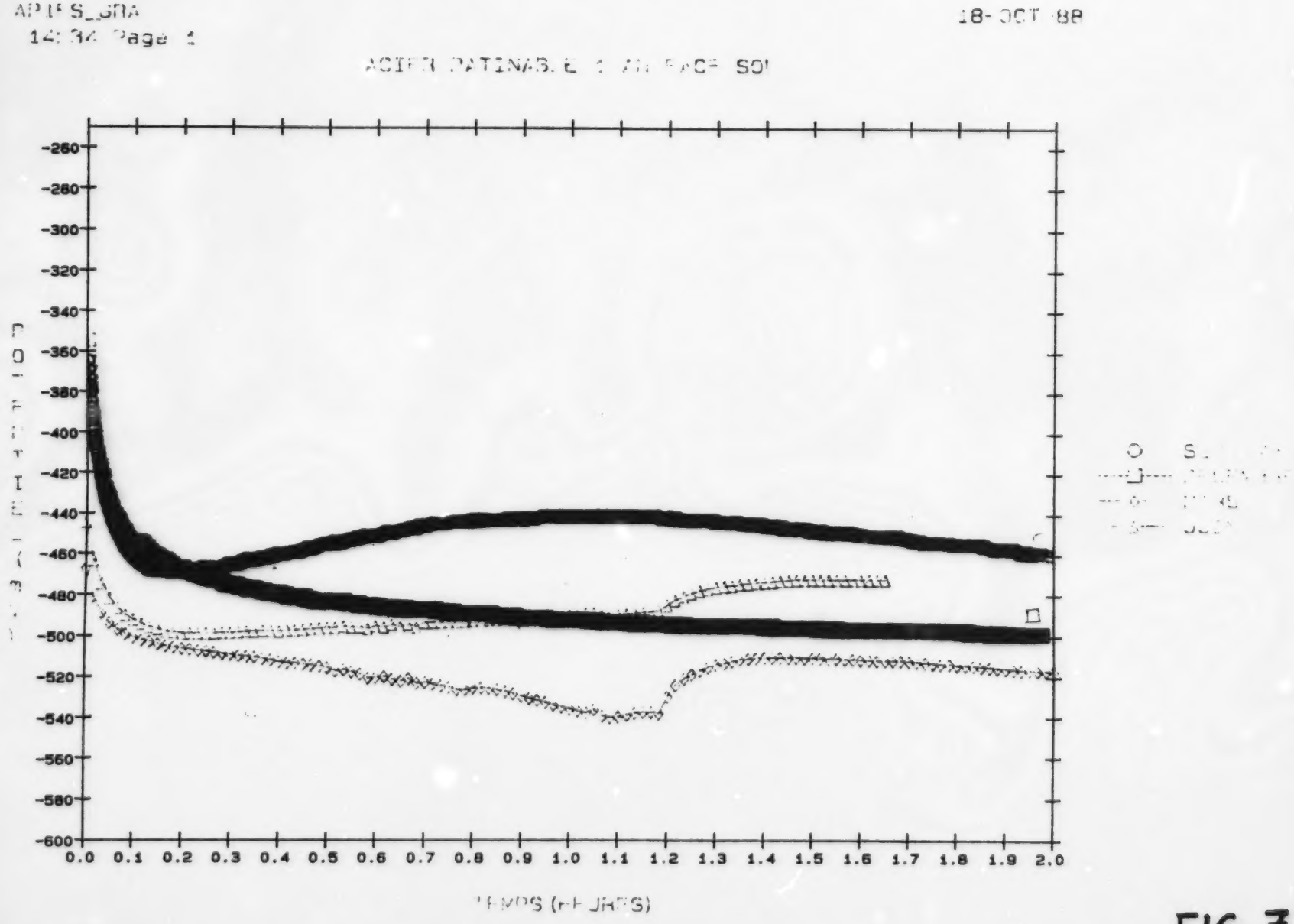

-260
-280
-300
-320
-340
-360
-380
-400
-420
-440
-460
-480
-500
-520
-540
-560
-580
-600
0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0 1.1 1.2 1.3 1.4 1.5 1.6 1.7 1.8 1.9 2.0

FIG. 7

APAT3MFCIEL

12-OCT-88 9: 41 Page 1

ACIER PATINABLE 3 MOIS FACE AU CIEL

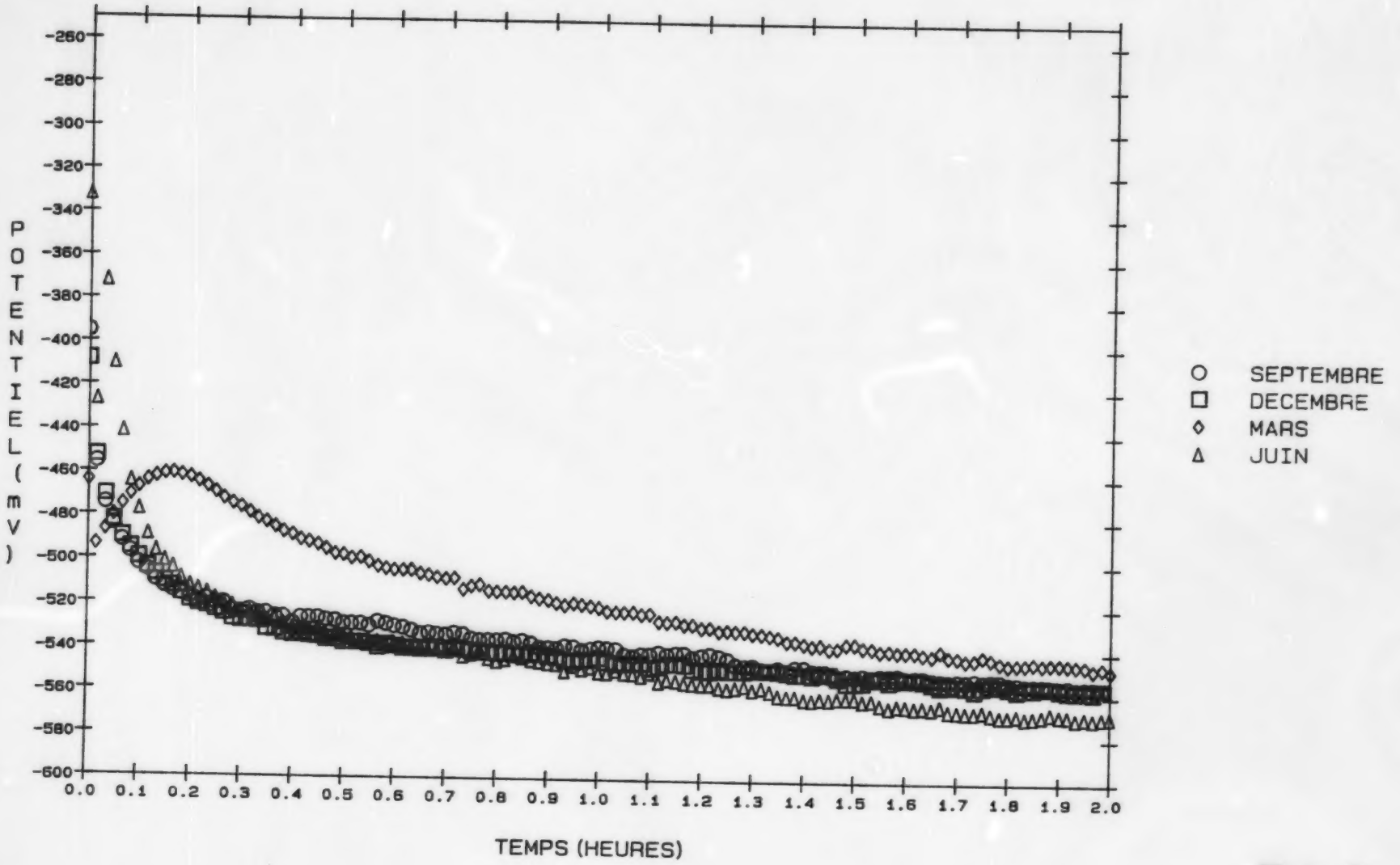


FIG. 8

ACIER PAT 3 FS
9: 32 Page 1

22-AUG-88

ACIER PATINABLE 3MOIS FACE AU SOOL

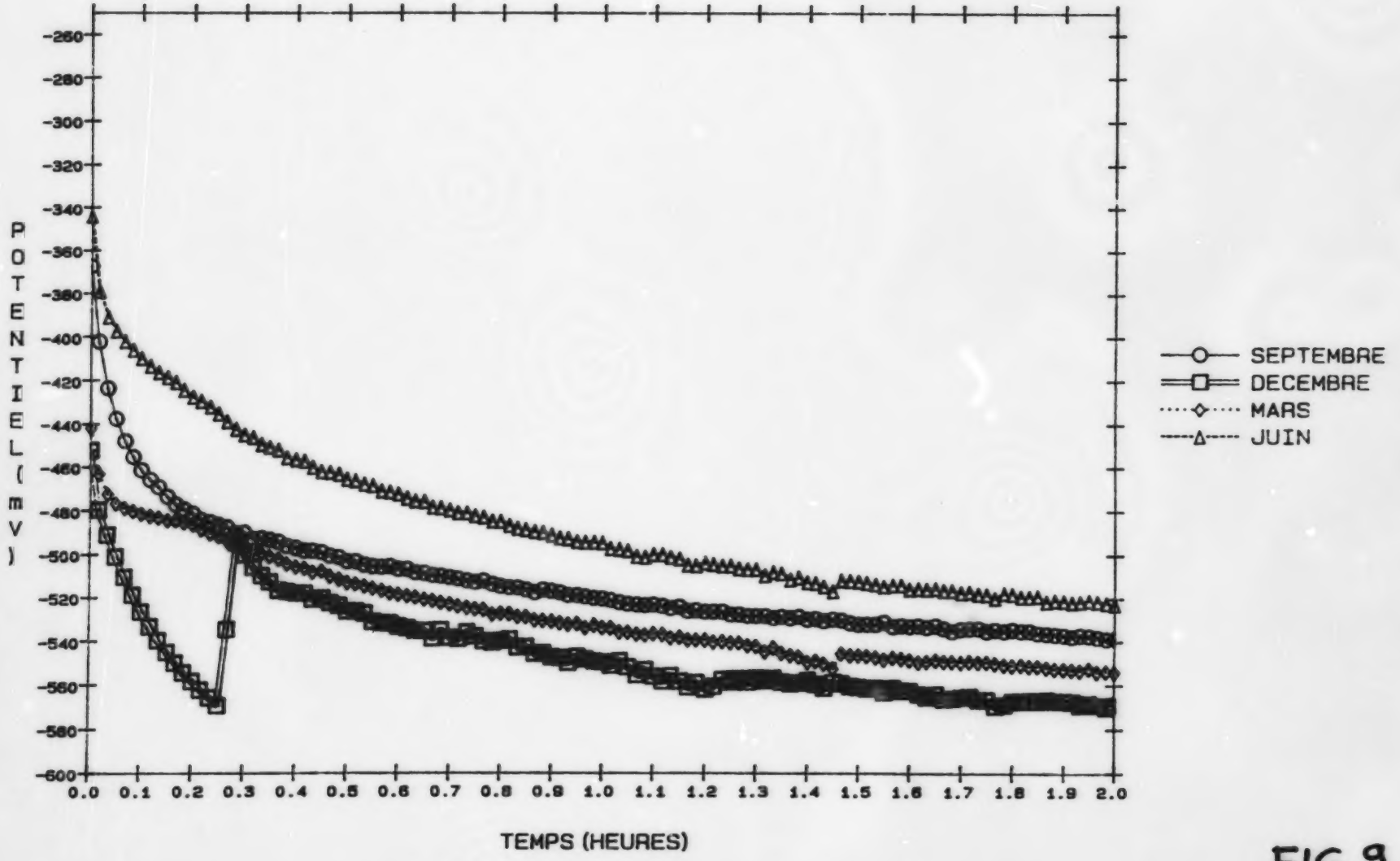


FIG. 9

ACD01ANFC
9: 36 Page 1

22-AUG-88

ACIER DOUX 1 AN FACE AU CIEL

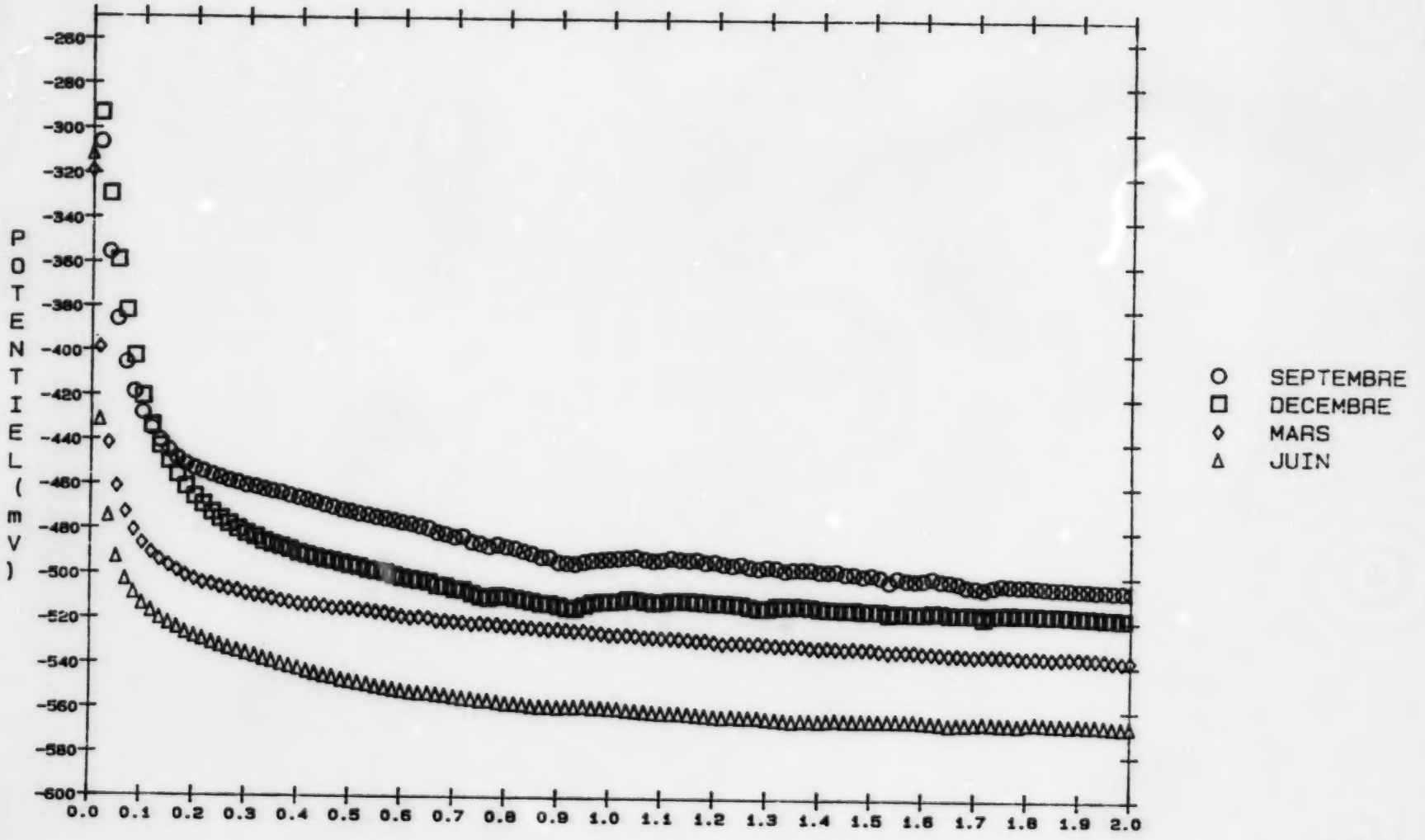


FIG. 10

DOUX_1AN_SOLL
15: 21 Page 1

22-AUG-88

ACIER DOUX 1 AN FACE AU SOL

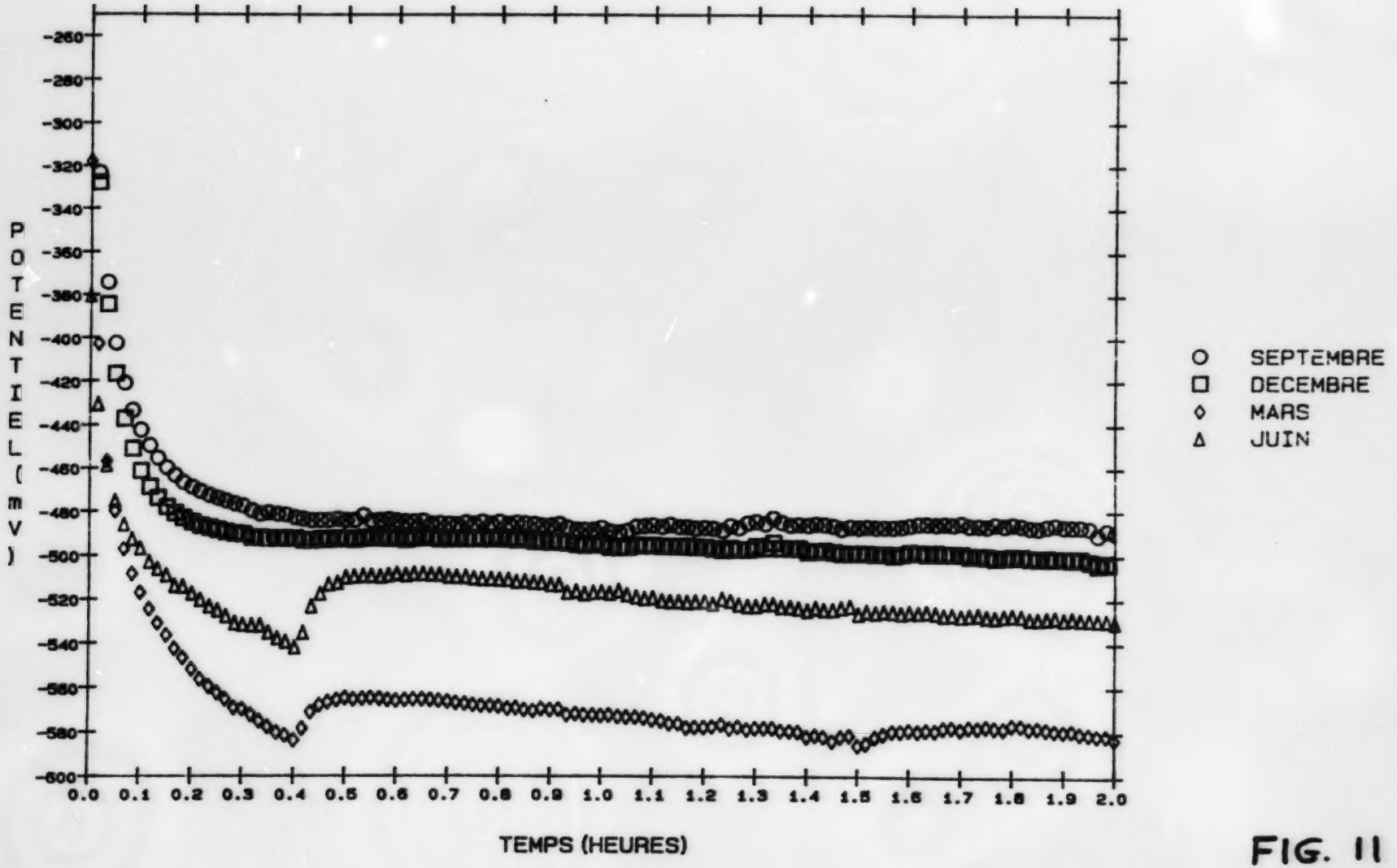


FIG. 11

ECH3TOT
13: 13 Page 1

22-AUG-88

ECHANTILLONS 3 ANS ACIER DOUX ET PATINABLES

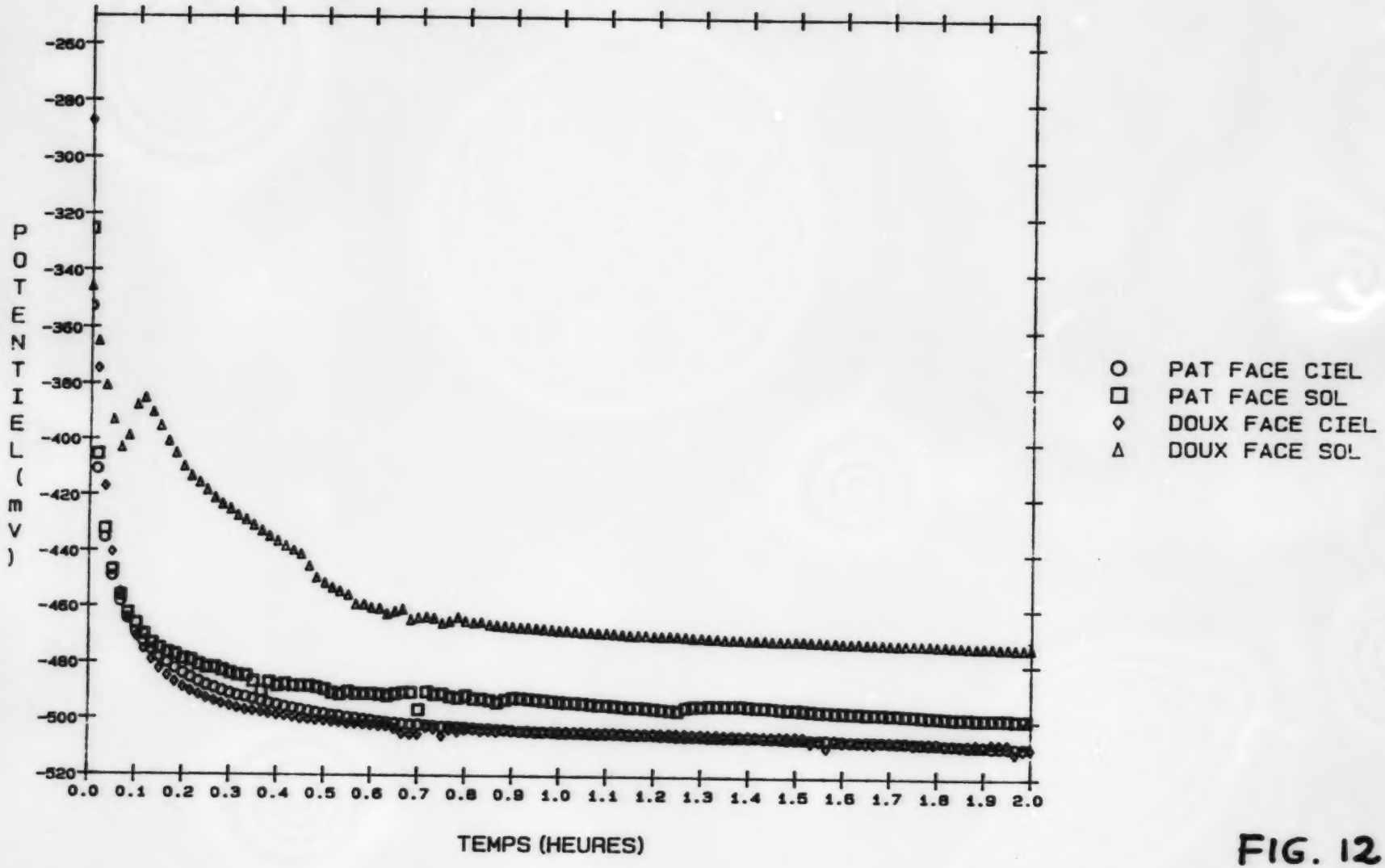


FIG. 12

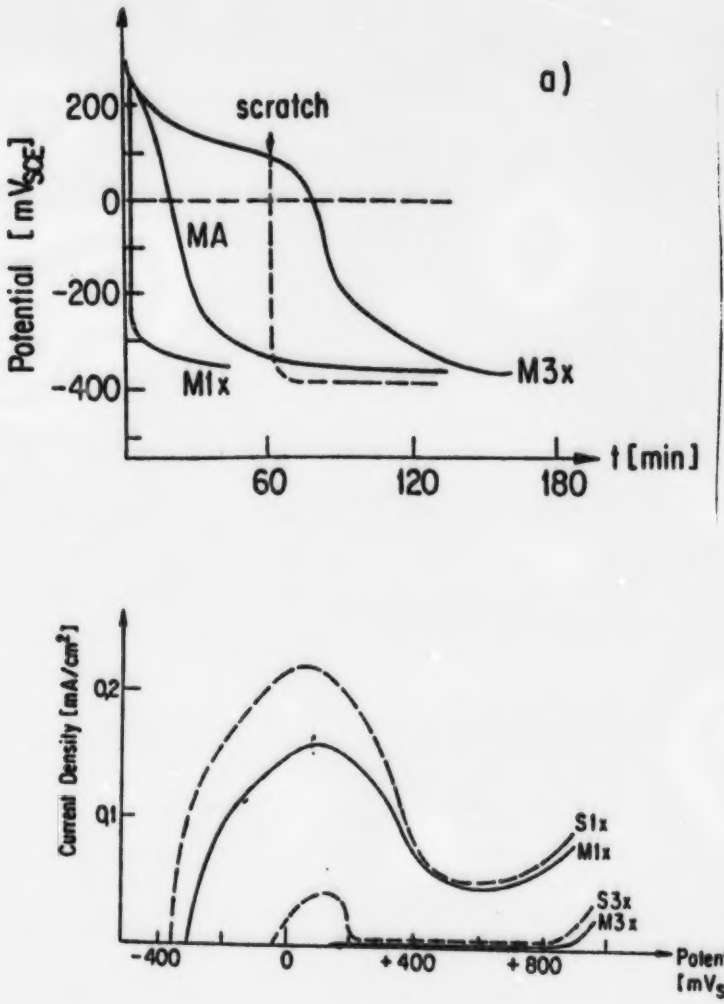
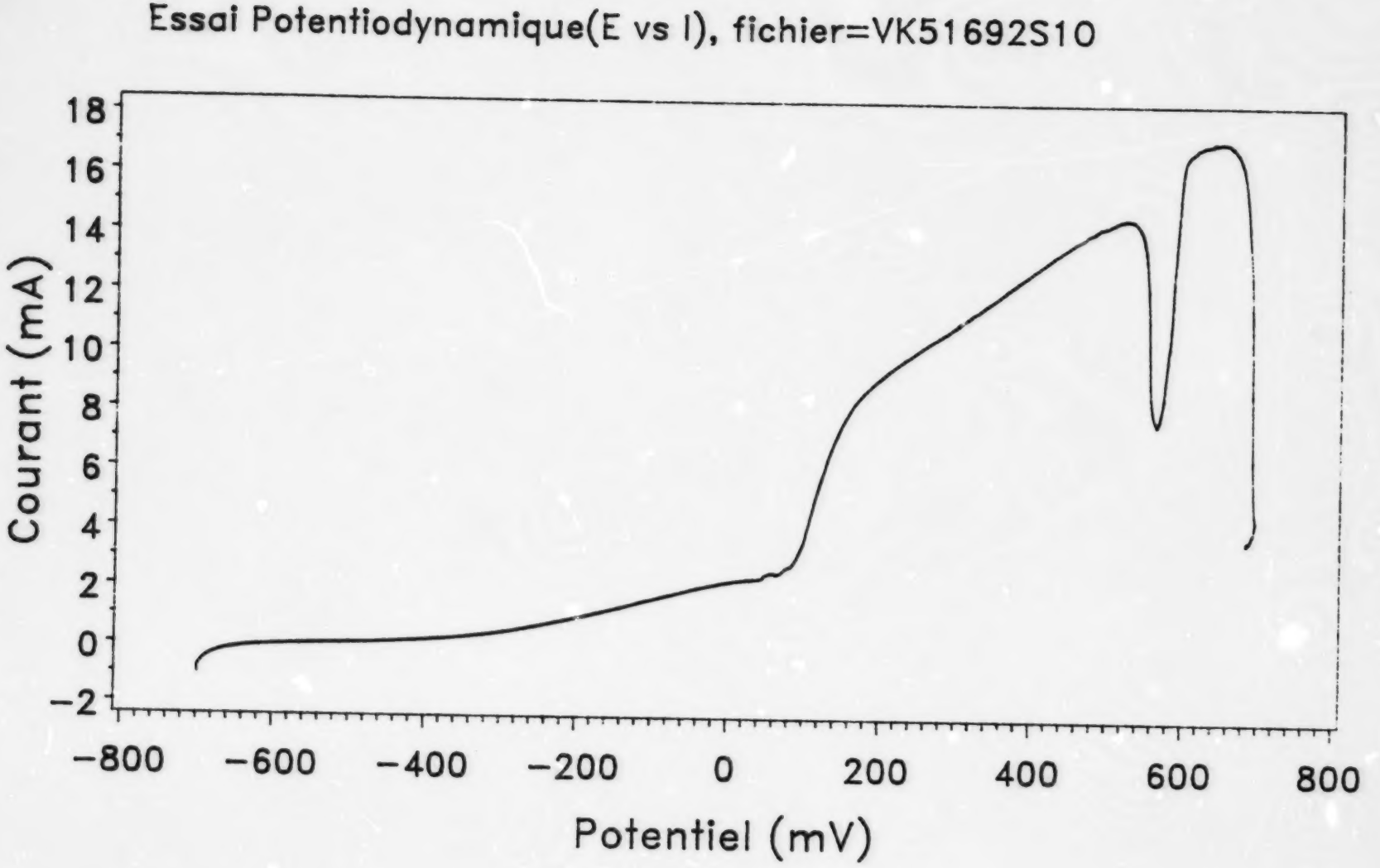
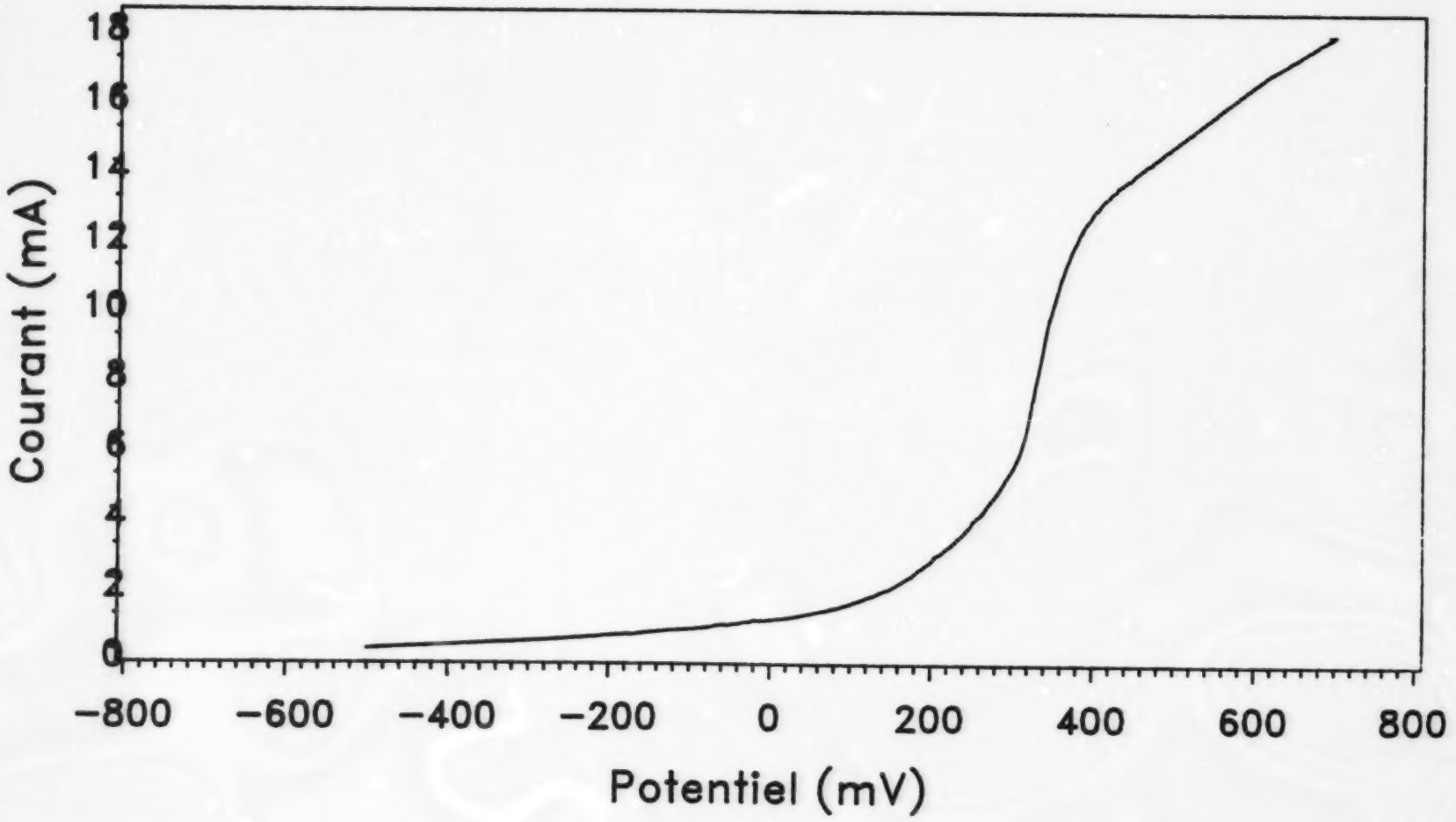


FIG. 13 Resultats de Böhni et Schwitter



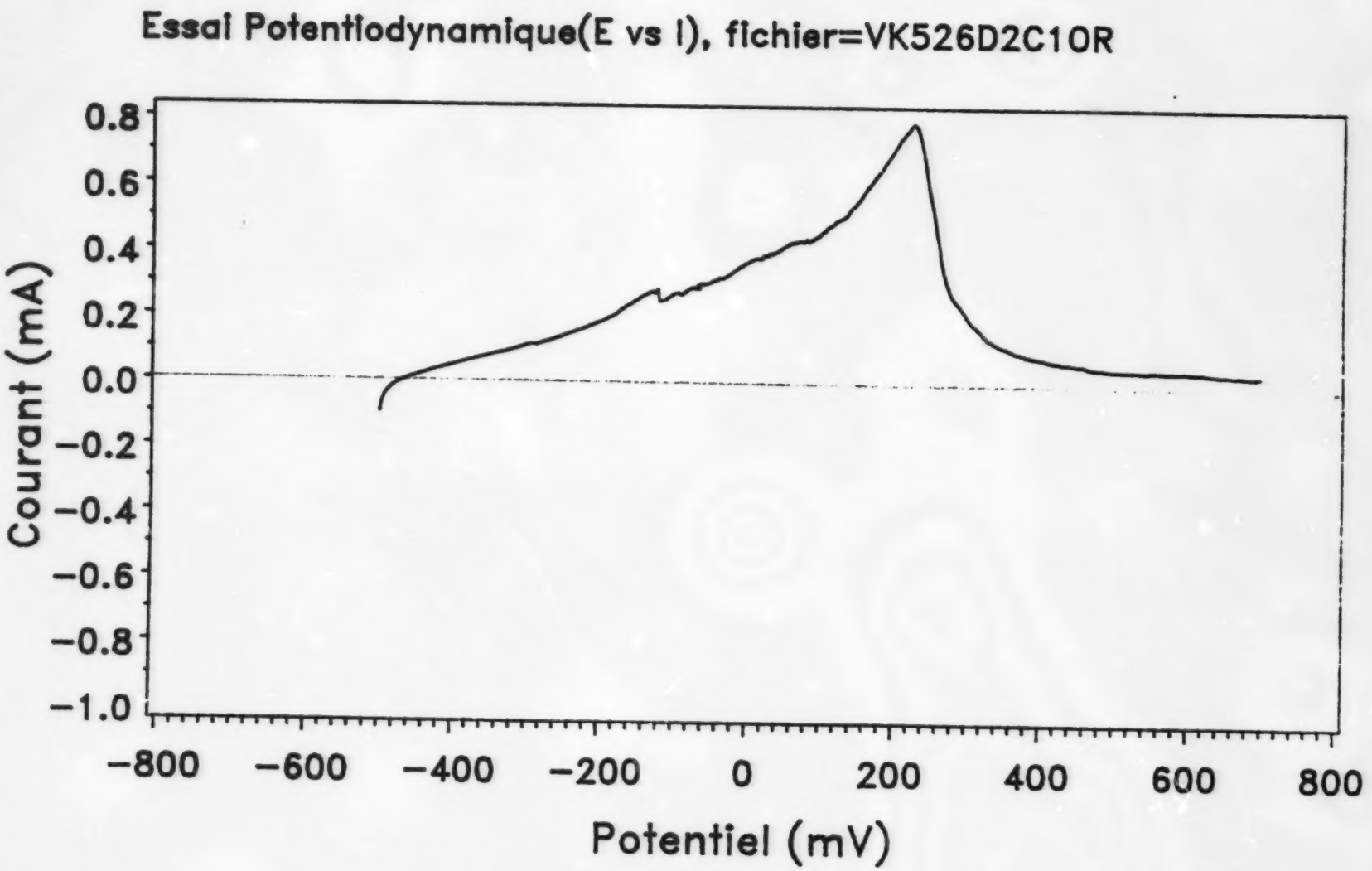
Nombre de points= 1401
Temps entre points(Heure)= 0.002777778
Max.(mA) = 17.2356
Min.(mA) = −1.021
Moyenne(mA) = 5.541085
Integration partie oxydation(Coulombs)= 77.87332

FIG. 14 Courbe A



Nombre de points= 601
Temps entre points(Heure)= 0.005555556
Max.(mA) = 17.7683
Min.(mA) = 0.0137
Moyenne(mA) = 5.414835
Integration partie oxydation(Coulombs)= 65.08632

FIG. 15 Courbe B



Nombre de points= 801
Temps entre points(Heure)= 0.005555556
Max.(mA) = 0.79
Min.(mA) = −0.0961
Moyenne(mA) = 0.2101258
Integration partie oxydation(Coulombs)= 2.53519

FIG. 16 Courbe C

ECH K62662 APRES [illegible]
DC Potential -574 mV
Data in: IMP-83:IK62662 [illegible]

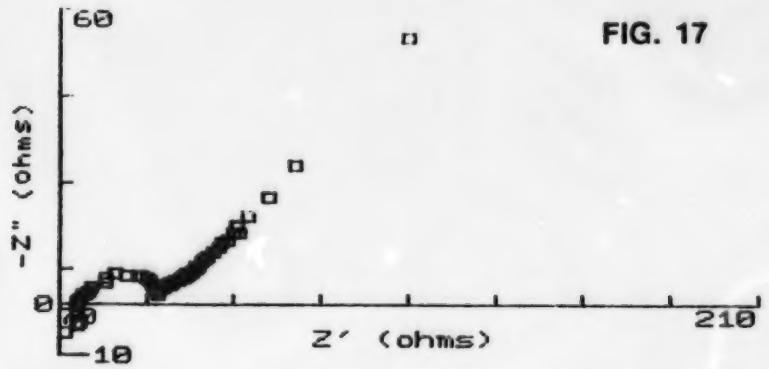
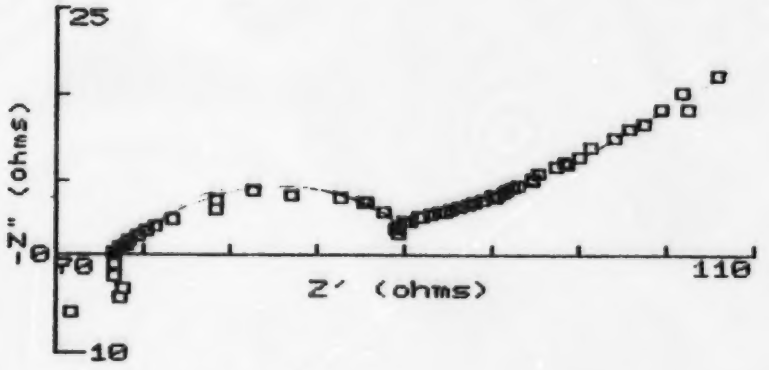
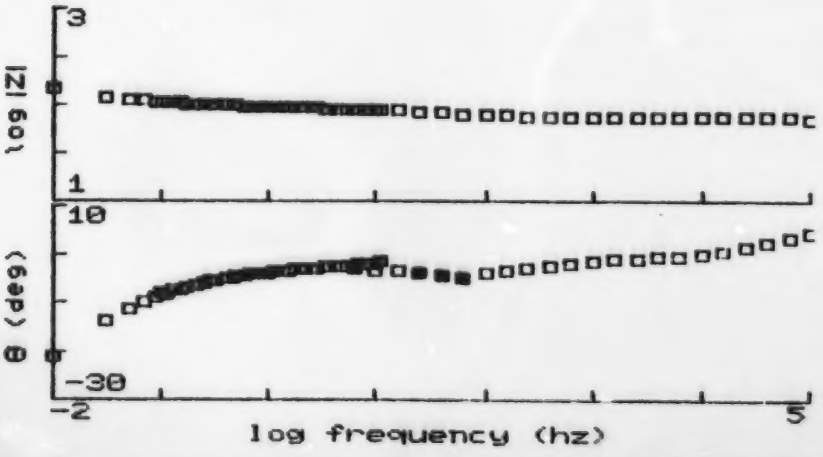


FIG. 17 **Courbe à une bosse**

ECH K62662 APRES STABILISATION
DC Potential -574 mV
Data in: IMP-83:IK62662C10

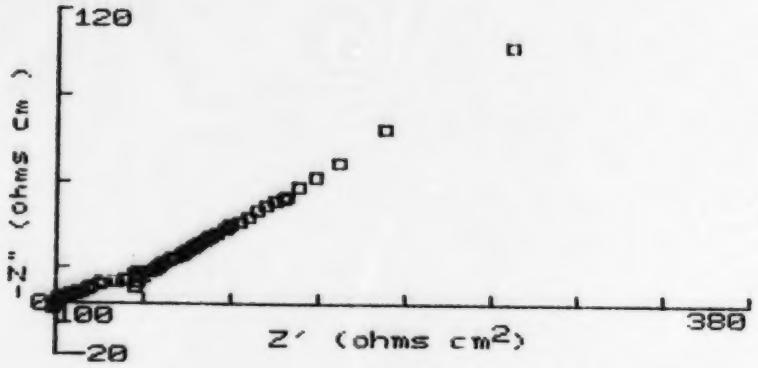


ECH K62662 APRES STABILISATION
DC Potential -574 mV
Data in: IMP-83:IK62662C10

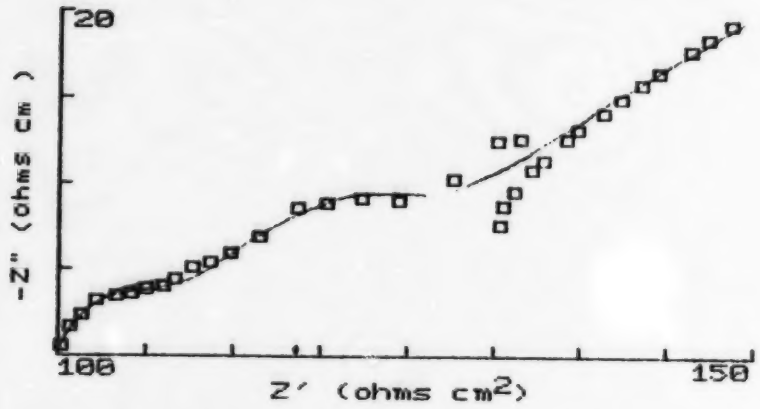


ECH K516D2 FACE AU CIEL SOUS O2
DC Potential -473 mV
Data in: IMP-83:IK516D2C10

FIG. 18 **Courbe à deux bosses**



ECH K516D2 FACE AU CIEL SOUS O2
DC Potential -473 mV
Data in: IMP-83:IK516D2C10



ECH K516D2 FACE AU CIEL SOUS O2
DC Potential -473 mV
Data in: IMP-83:IK516D2C10

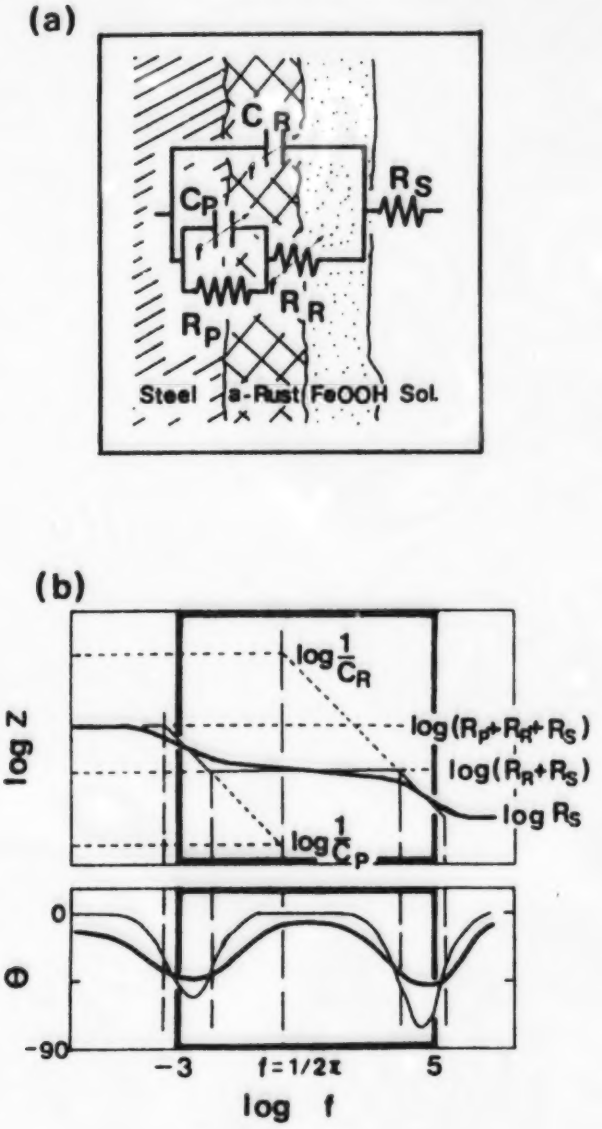
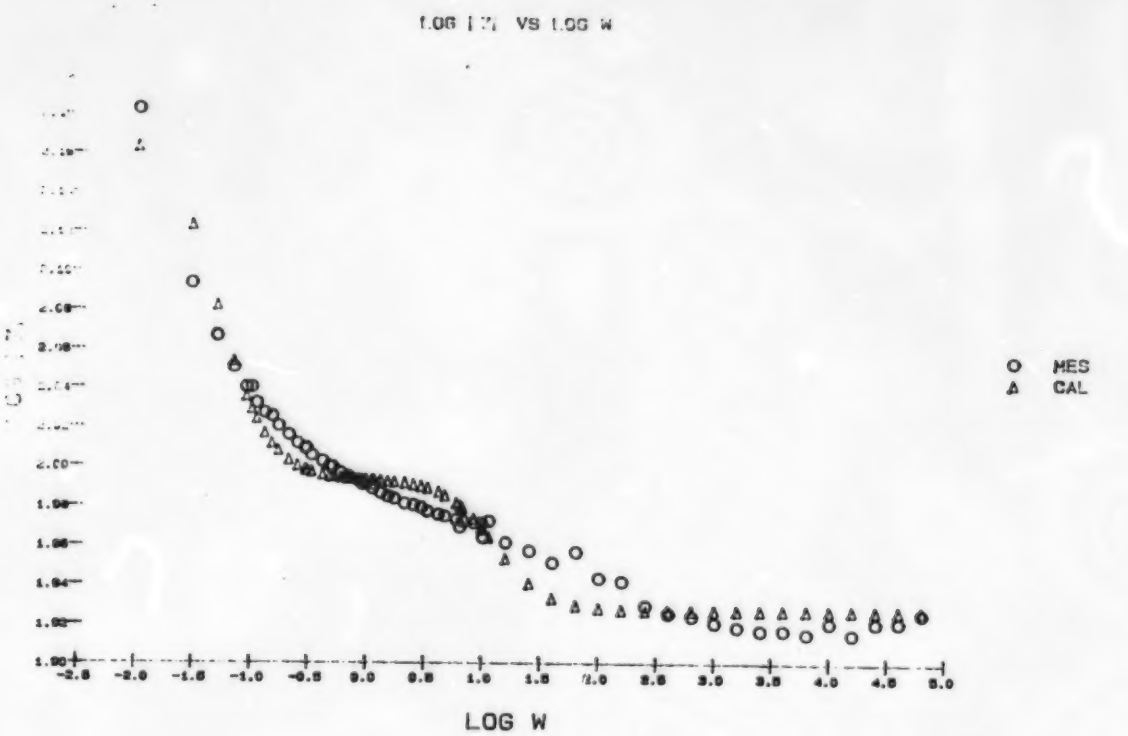


FIG. 19 **Modèle de Ito et al.**


LOG | Z | VS LOG W
O MES
Δ CAL
LOG W

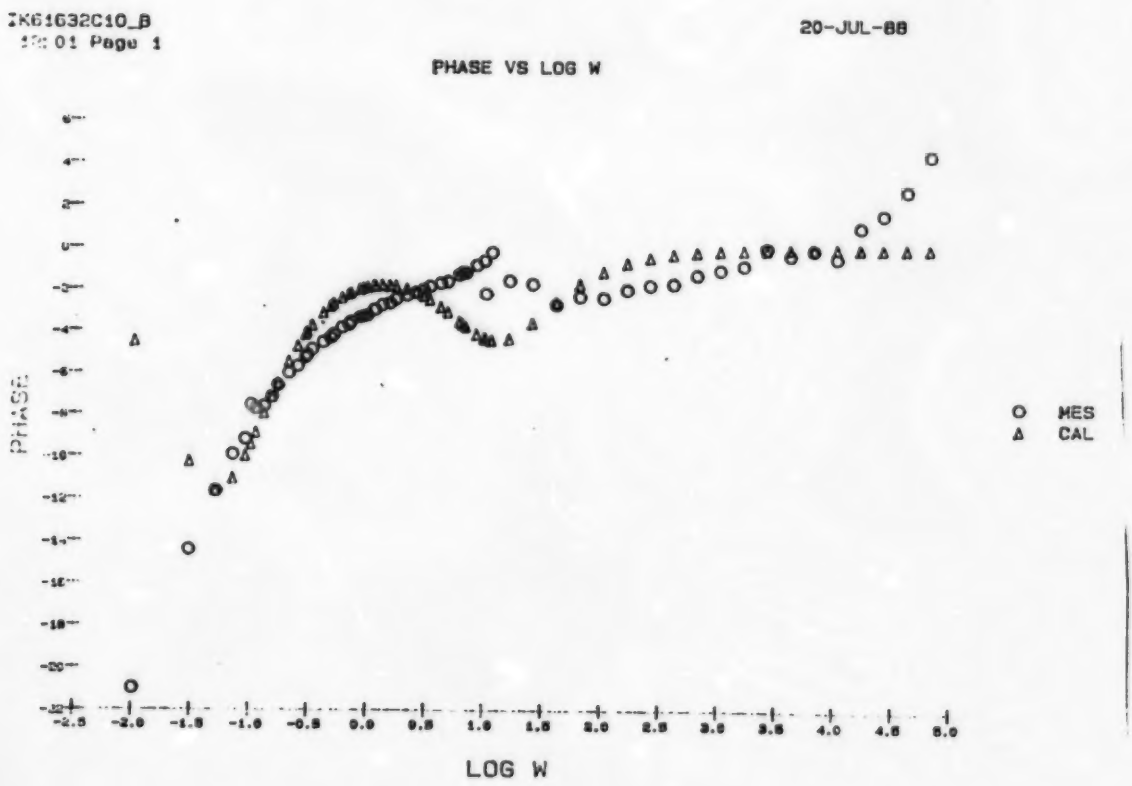

ZK61632C10_B
20-JUL-88
PHASE VS LOG W
PHASE
O MES
Δ CAL
LOG W

FIG. 20

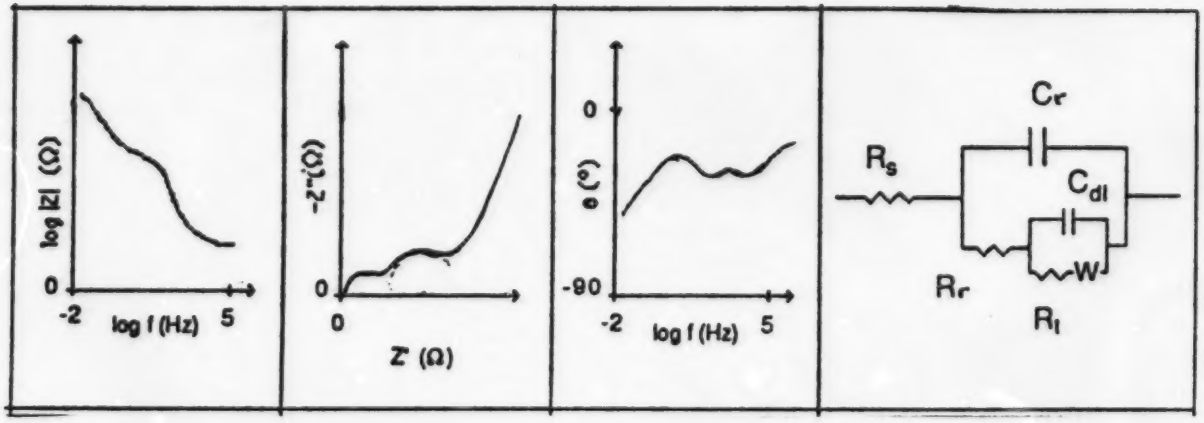


FIG. 21 Modèle 2

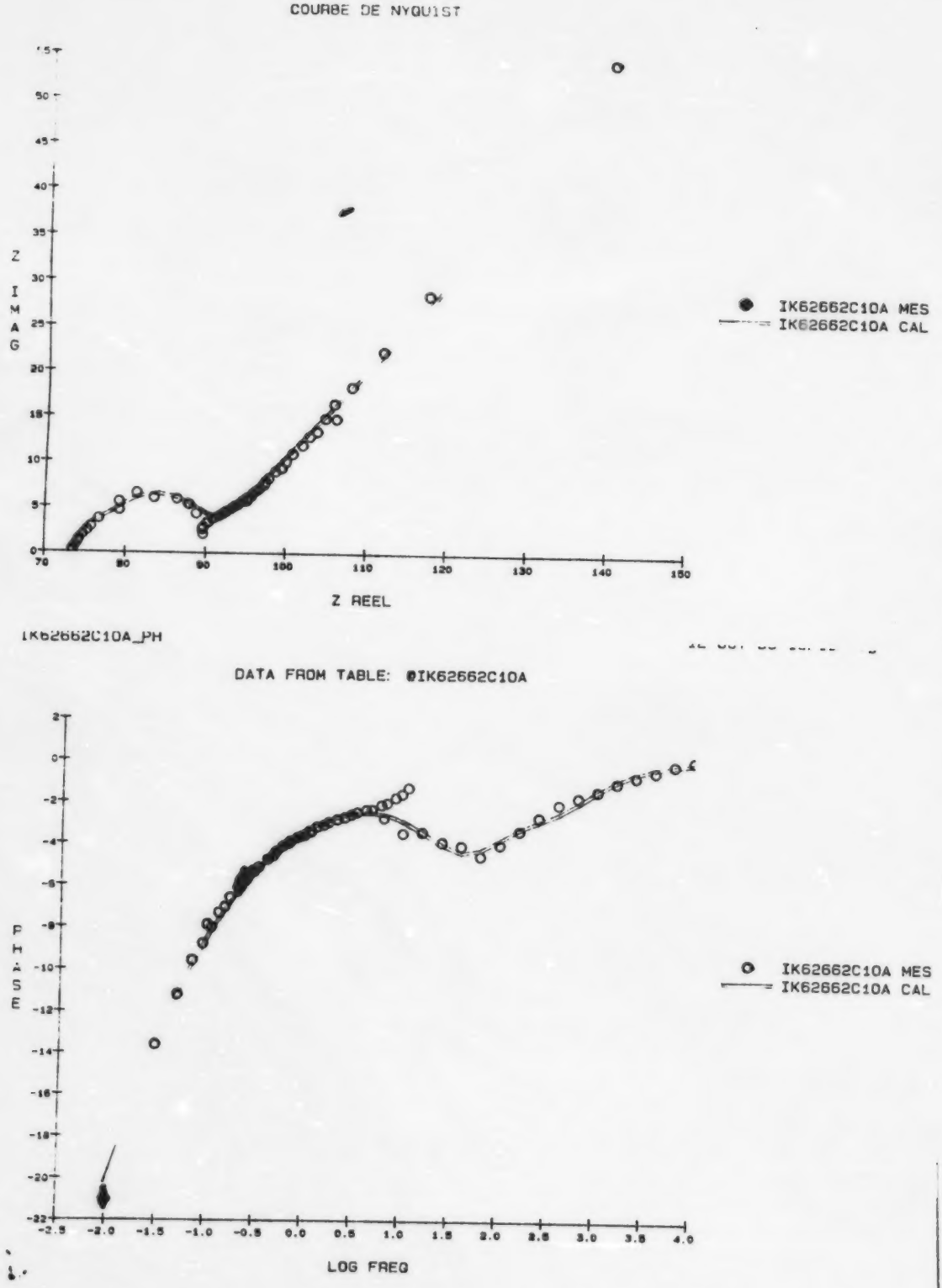
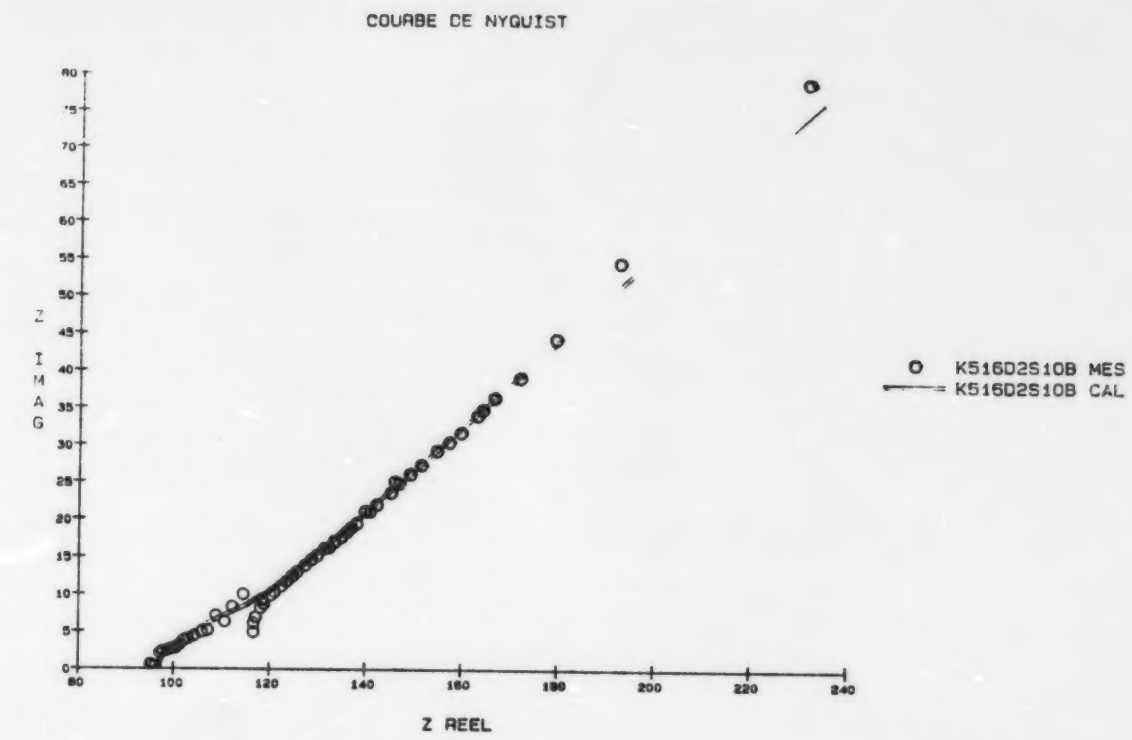

COURBE DE NYQUIST
Z IMAG
Z REEL
IK62662C10A MES
IK62662C10A CAL
IK62662C10A_PH
DATA FROM TABLE: @IK62662C10A
PHASE
LOG FREQ
IK62662C10A MES
IK62662C10A CAL

FIG. 22


COURBE DE NYQUIST
Z IMAG
Z REEL
K516D2S10B MES
K516D2S10B CAL

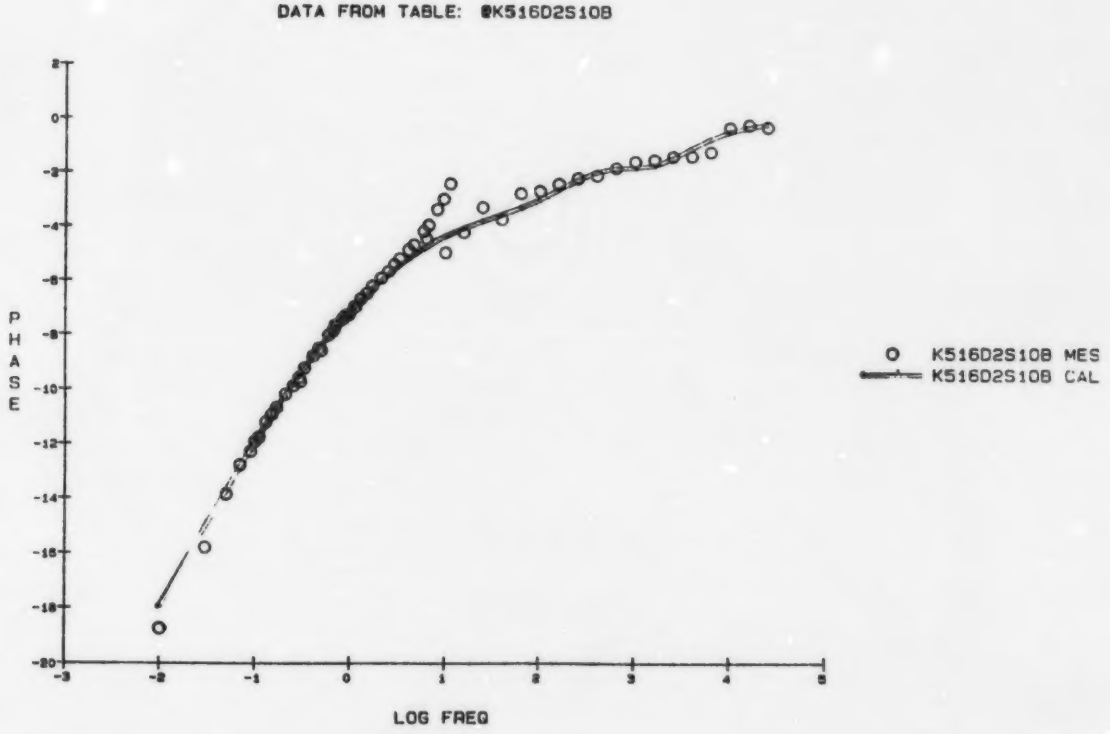
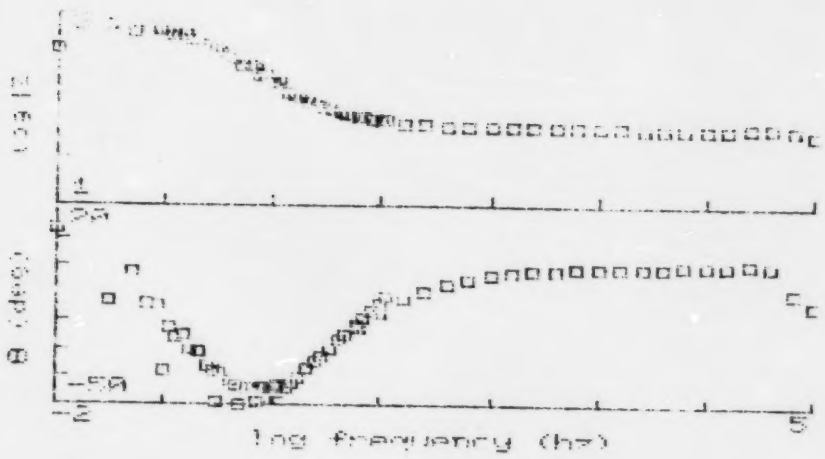

DATA FROM TABLE: @K516D2S10B
PHASE
LOG FREQ
K516D2S10B MES
K516D2S10B CAL

FIG. 23.



ACIER PATINABLE NA2SO4 0.1M 15 MIN IMM
DC Potential -664 mV
Data in: IMP-92:PAT.NU.1

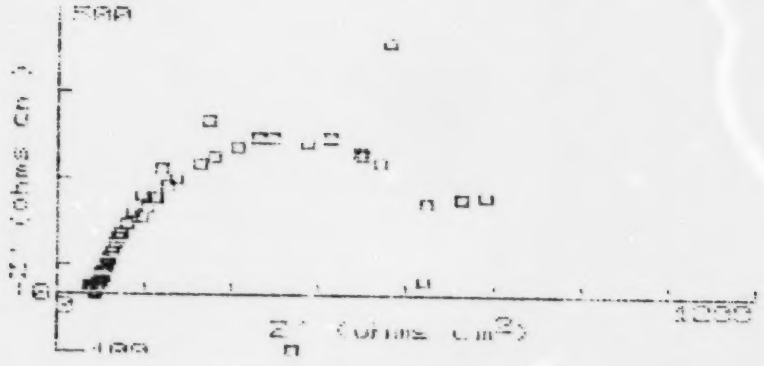


FIG. 24 Echantillon non corrodé

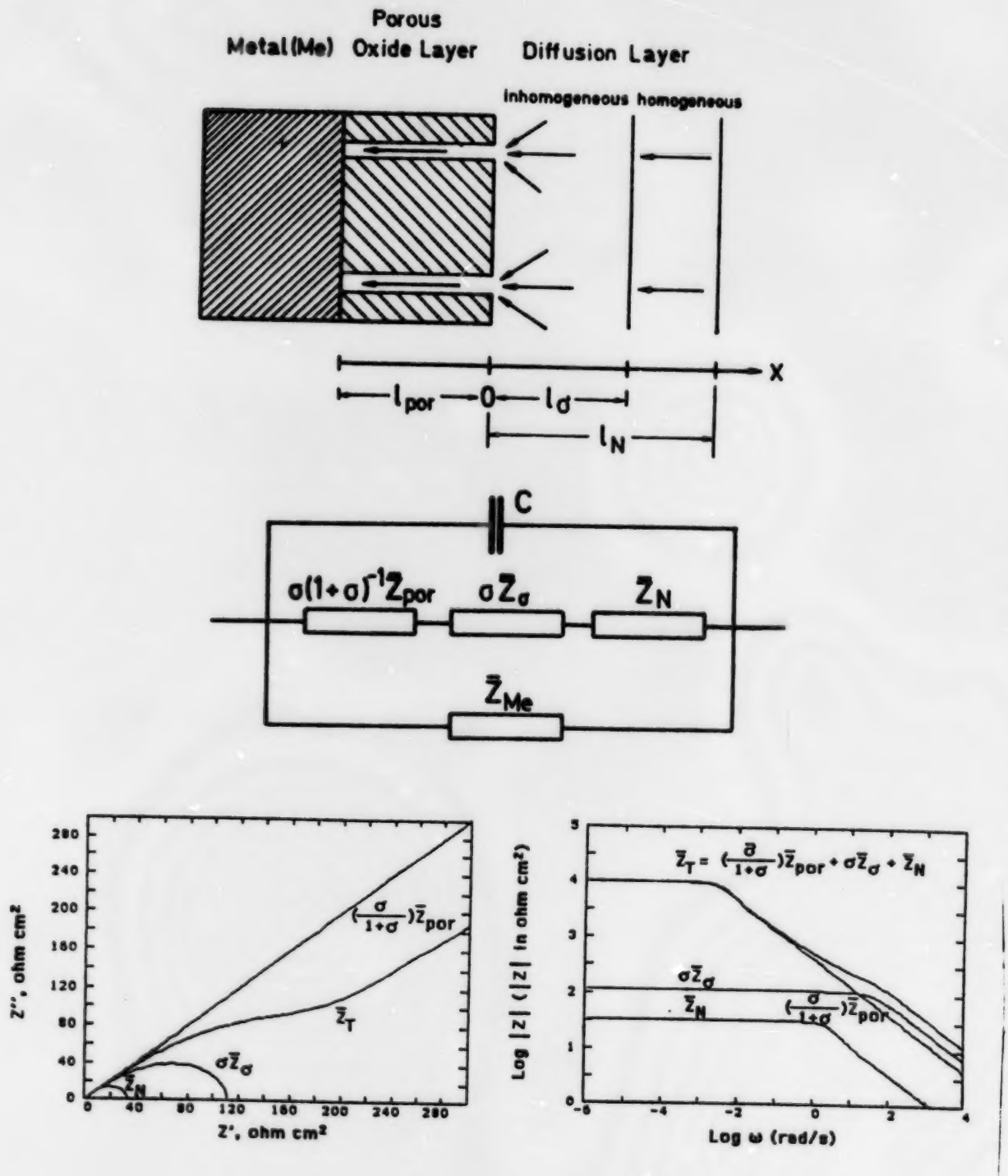


FIG. 25 Modèle de Jüttner et al.

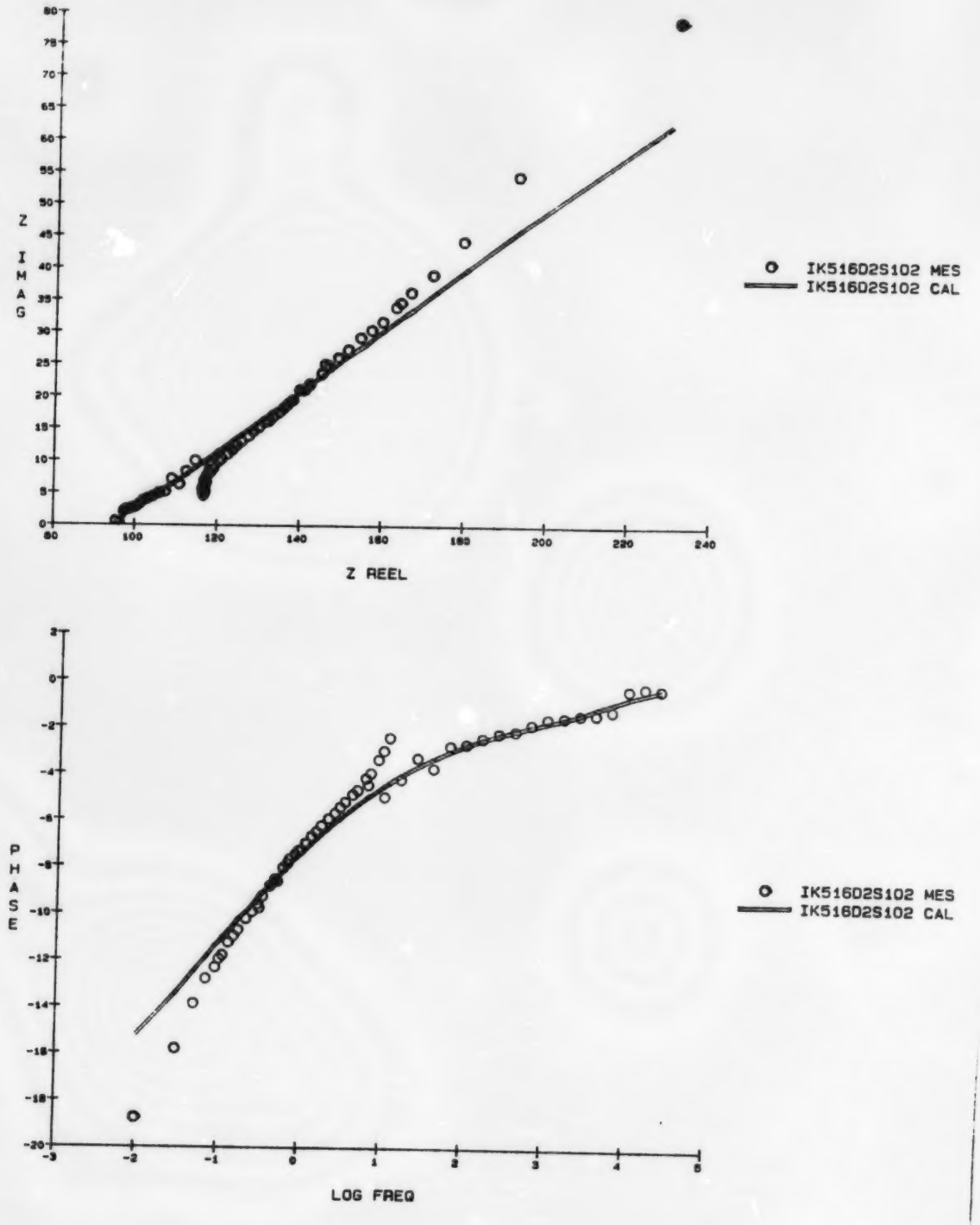
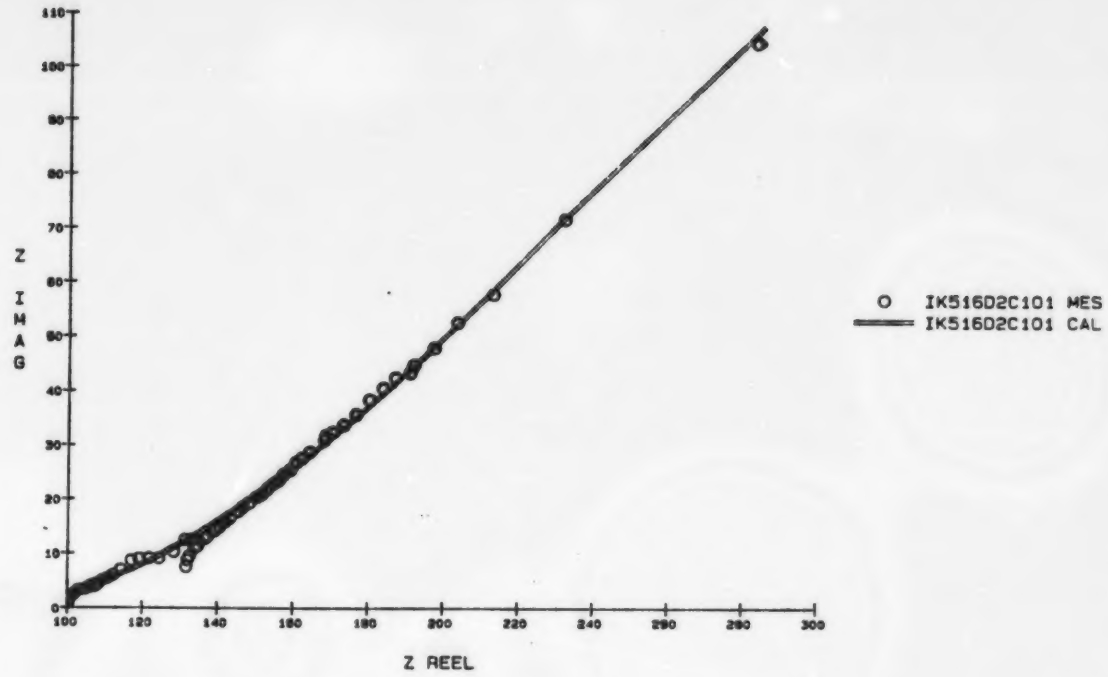

Z IMAG
Z REEL
IK516D2S102 MES
IK516D2S102 CAL
PHASE
LOG FREQ
IK516D2S102 MES
IK516D2S102 CAL

FIG. 26

COURBE DE NYQUIST



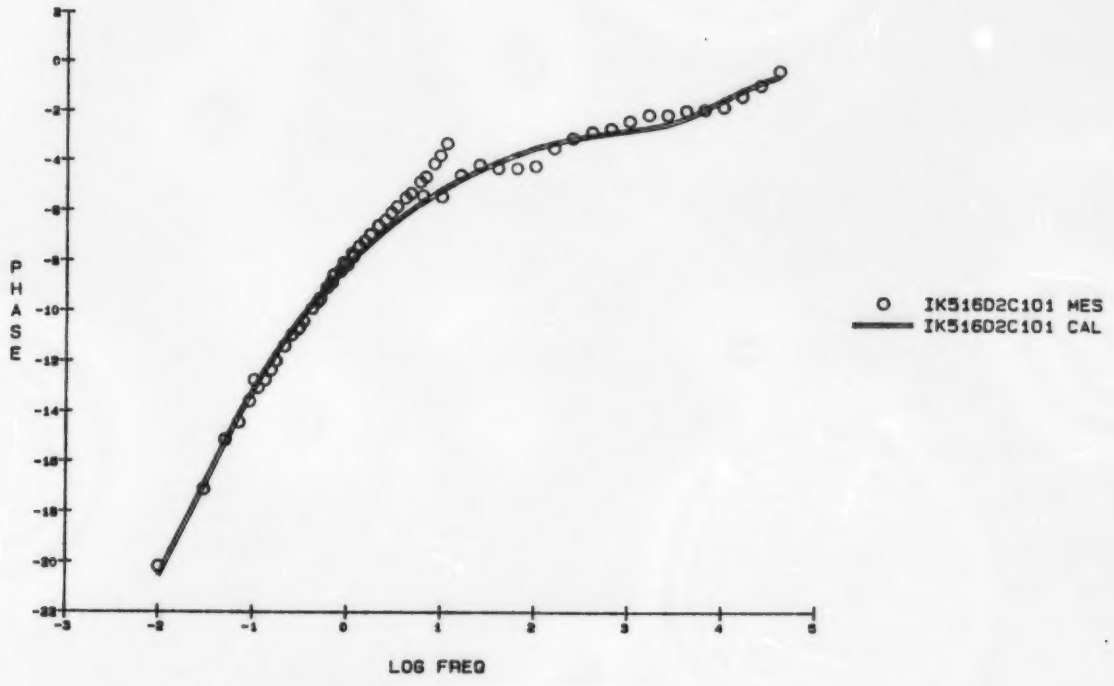
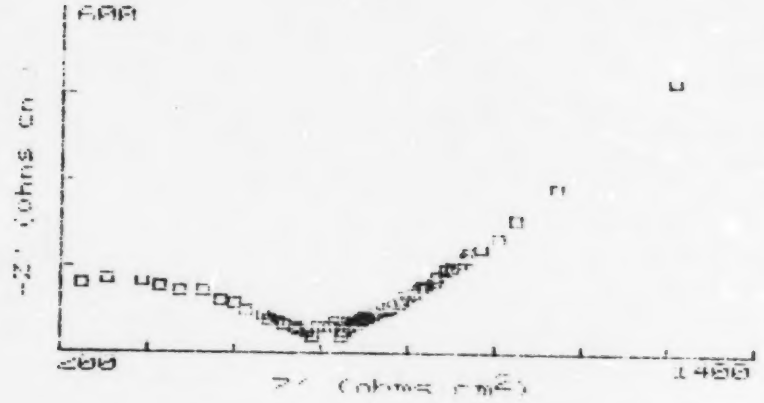


FIG. 27

B526J2 FACE CIEL O2 APRES ECORE STABLE
DC Potential -215 mV
Data in: IMP-110:IB526J2C10



B526J2 FACE CIEL O2 APRES ECORE STABLE
DC Potential -215 mV
Data in: IMP-110:IB526J2C10

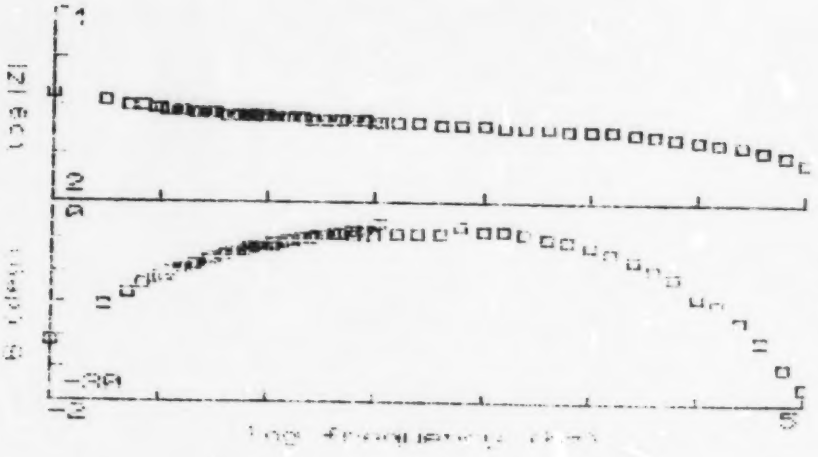
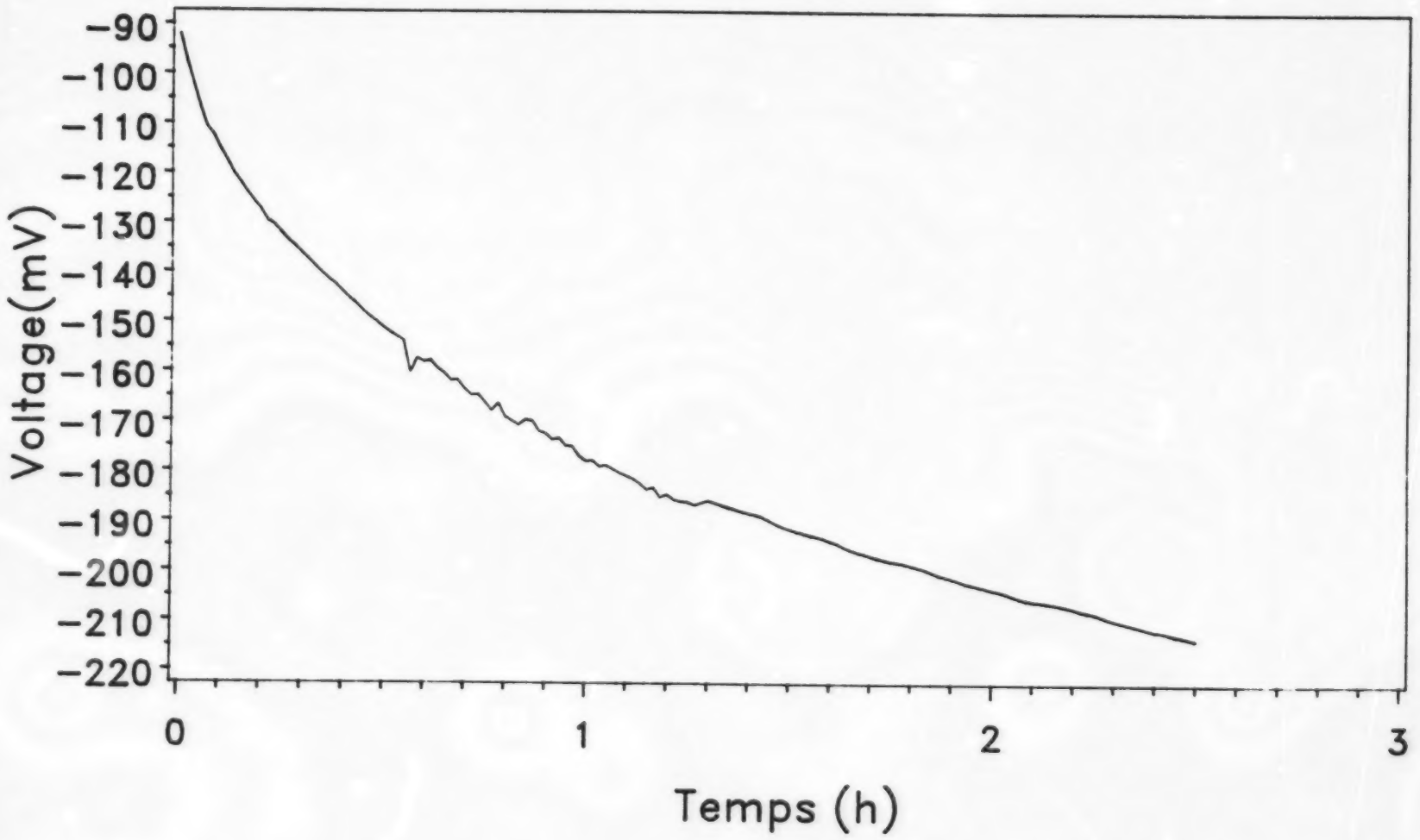
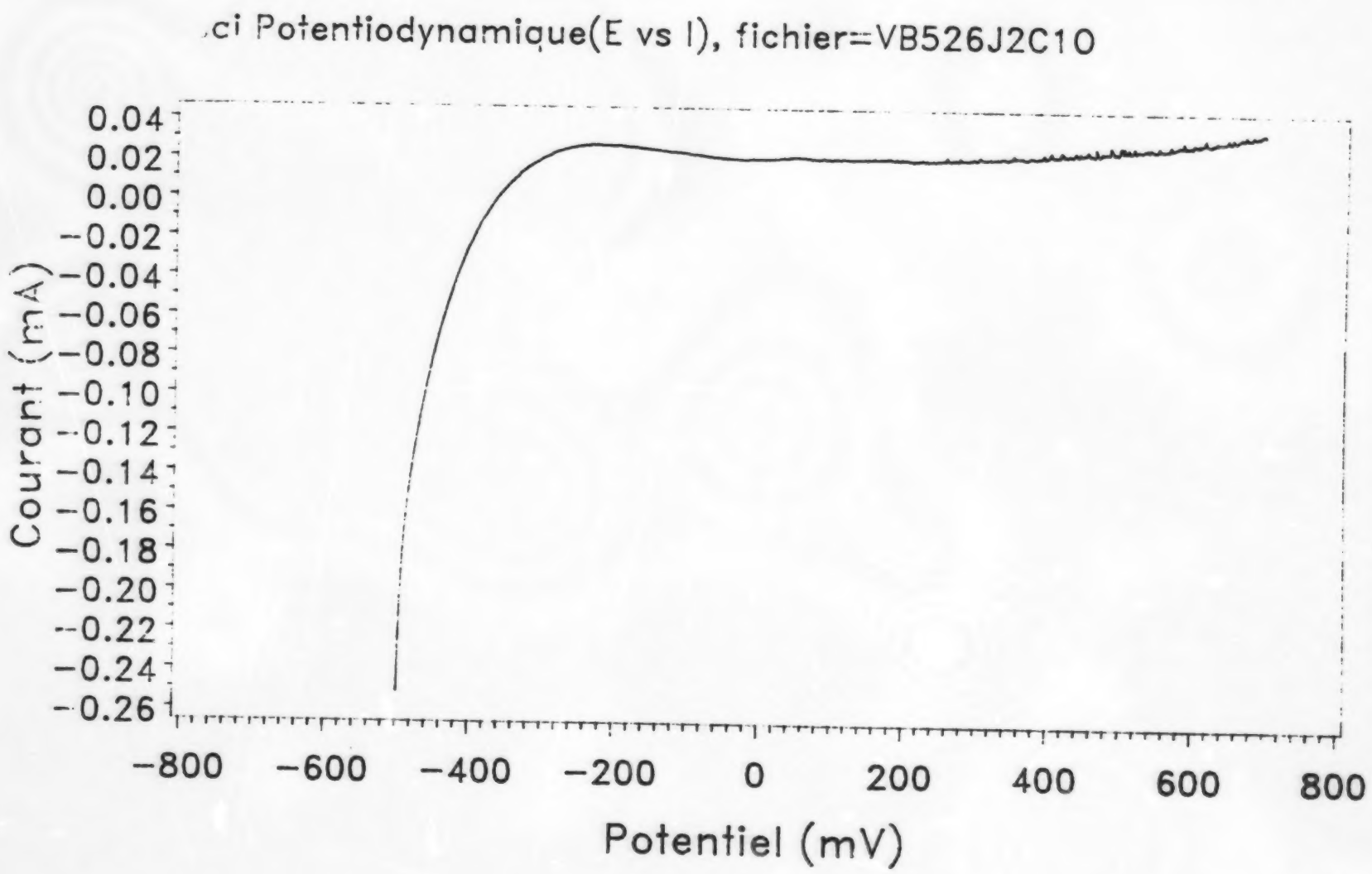


FIG. 28 Echantillon de trois ans de Boucherville



nombre de points= 151
max. = -92.22
min. = -213.83
moyenne = -177.145
deviation std= 29.51818

FIG. 29



Nombre de points= 601
Temps entre points(Heure)= 0.005555556
Max.(mA) = 0.037
Min.(mA) = -0.2512
Moyenne(mA) = 0.01340699
Integration partie oxydation(Coulombs)= 0.256318

FIG. 30

ANNEXE

Conseil national de recherches Canada
National Research Council Canada

Institut de genie des materiaux
Industrial Materials Research Institute

75, De Mortagne, Boucherville, Qué., Canada J4B 6Y4
(514) 641-2280

Reference File

ATMOSPHERIC CORROSION PROGRAM

1. Project description

Atmospheric corrosion measurements have been made for more than 50 years. Except for a few cases, only weight losses have been measured. Climatic parameters have seldomly been recorded extensively and there are few correlations that have been made between these parameters and the weight losses. In 1982, the U.S. Bureau of Mines in collaboration with other U.S. Agencies like the Environmental Protection Agency and the National Park Service, has started a very extensive program of metallic samples exposure "Effects of Acid Deposition on the Corrosion of Structural Materials in the Atmosphere". These samples are located at five exposure sites in different polluted atmospheres. These sites are well-equipped to measure all climatic parameters responsible for the corrosion, such as precipitation and pollutants concentration in air. This exposure program will last 3 or more years and it is hoped that after this period it will be possible by statistical analysis to determine quantitatively the effect of certain pollution parameters (rain pH, SO_2 concentration in air, ...) on the corrosion or deterioration of selected building materials. In the general area of the Canada-US negotiations on Acid Rain and the LRTAP Program, Environment Canada (Dr. Hans Martin) suggested IMRI, NRCC to participate in this exposure program using one or two CANSAP sites (Experimental Lakes Area, Ontario and/or the Kejimkudjik National Park, N.S.) located in very slightly polluted areas. These sites will then be considered as the "clean sites" of the whole project and will serve as a "baseline" for the other sites.

Canada

2. Project organization and responsibilities

The Chemistry and Corrosion Group at IMRI will be responsible for the project and Dr. J.J. Hechler, leader of the Group, will be the project supervisor. IMRI will:

a) provide and install the racks and the materials to be exposed.

b) remove and replace the materials samples.

c) analyze and stock these samples.

Environment Canada will:

a) provide IMRI with a 2mx8m location secure from vandalism with a clear view of sky where there will be little if any shadowing. The location will have electricity supply nearby and will be easily accessible under all weather conditions.

b) build a few concrete blocks extending below the frost line to support the racks.

c) provide supervision of the racks and the instrumentation.

d) provide IMRI with the local meteorological air quality and precipitation data recorded at the sites.

3. Sample exposure program

The exposed metals will be

- carbon steel
- weathering steel
- aluminium
- copper
- galvanized steel
- zinc

The exposure periods will be:

a) Three month cycles

Spring	March 1st	- May 31st
Summer	June 1st	- August 31st
Autumn	September 1st	- November 30th
Winter	December 1st	- February 28th

The samples will be removed and replaced by new ones on the first day of each period.

b) One year cycles

March 1st to February 28th of the following year
June 1st to May 31st of the following year
September 1st to August 31st of the following year
December 1st to November 30th of the following year

At the end of the one year cycle the samples will be replaced by a new ones.

c) Three year cycle

One series of samples will be exposed from the day the whole exposure program begins until the program ends.

For each exposure period, each metal will be exposed in triplicate for two different sizes: 4" x 6" and 1"x 1 3/4".

4. MEASUREMENTS

4.1 Atmospheric Corrosion

The 4"x6" samples are used to determine the metal weight loss according to ASTM standard procedures. The cleaned samples will be examined for pitting corrosion. The solutions used for the cleaning will be analyzed, especially for sulfur by wet chemistry methods.

The 1"x1 3/4" samples will be used to study the nature, composition and structure of the corrosion layer (by Raman, Fourier transform Infra-red, Auger spectroscopy, ...).

4.2 Air quality

The mean monthly values of NO_x, SO_2 and ozone will be provided by Environment Canada.

IMRI will also expose and analyze nitration and sulfation plates (manufactured by SERCO). Exposure periods will be one or three months.

4.3 Precipitation

Monthly precipitation chemistry data as presented in the CANSAP documents will be used (conductivity, height, pH, NH_4^+, Ca^{++}, $SO_4^=$, NO_3^-, Cl^-, Na^+, Mg^{++}, K^+).

4.4 Meteorology

Wind speed and direction, mean monthly temperature and mean relative humidity will be obtained from Environment Canada.

4.5 Time-of-wetness

IMRI will install at the sites several time-of-wetness sensors (Sereda type) linked to data acquisition systems.

5. Duration of the project

This exposure program is scheduled to be started on September 1st 1984 and to last a minimum of three years.

The study presently addresses only metals but budget and manpower permitting, stones and other building materials might be added during the course of this project.

14/5/84

J.J. Hechler
Head
Chemistry and Corrosion Group

:md